JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 126

1930

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 126

(Neue Folge)

Erstes, zweites, drittes und viertes Heft

(März 1930)

Seite

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium des Forstinstituts zu Leningrad.

W. Krestinski und E. Ssolodki: Terpentin- und Holzterpentinöle. Zur Kenntnis des Holzterpentinöls aus dem Wurzelharz von Pinus sylvestris. Mit 5 Figuren 1

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Kaiserlichen Universität zu Tokyo.

Heisaburo Kondo und Tohoru Kondo: Über das Alkaloid „Coclaurin" von Cocculus laurifolius, D.C. 24

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächs. Technischen Hochschule Dresden und dem Laboratorium der H. Schlink & Co. A.-G. in Wilhelmsburg a. E.

A. Heiduschka und R. Agsten: Beiträge zur Kenntnis des Babassufettes 53

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität Prag.

Hans Waldmann: 4-Brom-phthalsäure-anhydrid und Derivate (I. Mitteilung) 65

Hans Waldmann: 4-Brom-phthalsäure-anhydrid und Derivate (II. Mitteilung) 69

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate. II. (Nach Versuchen von Rudolf Mecke) 76

Seite

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der II. Universität zu Moskau (Prof. Nametkin).

Wssewolod Nekrassow und N. Melnikow: Über die Ester der halogenierten Alkohole. (II. Mitteilung.) „Über die Reaktionen der Ester, die die Trichlormethoxylgruppe enthalten“ 81

Fünftes, sechstes und siebentes Heft

(Mai 1930)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Paul Pfeiffer, Olga Angern, Liu Wang, Robert Seydel und Kurt Quehl: Beitrag zur Theorie der Färbevorgänge (Modellversuche). Mit 12 Figuren . 97

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und E. Cauer: I. Über Acyl-pyrazole . 146

Achtes und neuntes Heft

(Mai 1930)

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und E. Cauer: II. Versuche zur Konstitutionsbestimmung acylierter Pyrazole mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden 177

K. v. Auwers und E. Cauer: III. Über 1,3,4- und 1,4,5-Trimethylpyrazol 198

K. v. Auwers und E. Wolter: IV. Über Acylderivate des Tetrahydro-indazols und der Tetrahydro-indazol-3-carbonsäure 204

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der II. Moskauer Universität (Prof. Dr. S. S. Nametkin).

L. N. Lewin: Bemerkung zur Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft und aktiver Kohle . 217

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Instituts zu Prag.

Hanns John: Chinolinderivate. XII. 2-Phenyl-4-bromchinolin 220

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).

Nils Wigren: Über *unsymm.*-Dialkylarsylverbindungen 223

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Kurt Bodendorf: Zur Kenntnis der Dithiocarbaminsäuren 233

Seite

Zehntes, elftes und zwölftes Heft

(Juni 1930)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.

Rodolfo O. Pepe: Über Darstellung von Depsiden mit Hilfe von Säureaziden 241

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organ. Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).

Nils Wigren: Über Methyläthyloxarsylessigsäure . . 246

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

Hans Waldmann: Über Halogenchinizarine . . . 250

Julius Obermiller: Die Struktur der aromatischen Ringe im Lichte der Orientierungserscheinungen 257

P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität. (III. zusammenfassende Mitteilung.) Mit 1 Figur . . 287

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

K. H. Bauer und W. Poethke: Über die Hydrolyse von Schwefelsäureestern 296

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé: Über die Konstitution des Dinatriumcyanamids 304

Berichtigungen zu Bd. 124 und Bd. 126 304

Autorenregister 305

Sachregister 308

Formelregister 321

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Forstinstituts zu Leningrad

Terpentin- und Holzterpentinöle

Zur Kenntnis des Holzterpentinöls aus dem Wurzelharz von Pinus sylvestris

Von **W. Krestinski** und **F. Ssolodki**

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 25. November 1929)

Die Entwicklung der Kolophonium–Terpentinöl-Industrie in den letzten Jahren brachte es mit sich, daß auf dem russischen Markte verschiedene Arten Warenmuster von Terpentinölen auftauchten. Diese Terpentinöle kann man in drei Gruppen einteilen, die sich durch Qualität und Ursprung sowie durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden.

Die erste Gruppe bilden sogenannte Terpentin- oder „Schwefel"-Terpentinöle, die aus dem Kiefern-„Schwefel" oder dem „Terpentin", d. h. dem Produkt des Anzapfens der Kiefer durch Wasserdampfdestillation erhalten werden. Das sind die wertvollsten Terpentinölsorten, da sie pinenreich und infolgedessen zur weiteren Verarbeitung auf Terpinhydrat, Terpineole und Borneolderivate (z. B. synthetischen Campher) besser als die anderen geeignet sind.

Die zweite Gruppe bilden Terpentinöle aus abgestorbenem Holz, vorwiegend aus Baumstümpfen (Stubben); diese Holzterpentinöle werden aus dem zerkleinerten Material entweder gleichfalls durch Dampfdestillation oder durch Extrahieren mit leicht siedenden Lösungsmitteln (z. B. Benzin des Werkes „Wachtan") gewonnen. Diese Sorten sind nicht so pinenreich, sie enthalten aber, wie die vorliegende Arbeit nachweist, bedeutende Mengen eines anderen Terpenkohlenwasserstoffs, nämlich des Carens, sowie kleine Mengen Terpenalkohole. Unsere bis

jetzt noch geringen Kenntnisse über das Caren geben vorläufig keine Möglichkeit, über die in chemischer Beziehung zweckmäßigste Ausnutzung dieser Art von Terpentinölen etwas zu sagen.

Die dritte Gruppe endlich bilden die Ofen- und Kesselterpentinöle, die bei der trockenen Destillation der harzreichen Teile erhalten werden. Diese durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten Terpentinöle, die in Deutschland unter der Bezeichnung Kienöl bekannt sind, stellten bisher die Hauptmasse des auf dem russischen Markt umgesetzten Terpentinöls dar. Sie müssen als die an Qualität geringsten bezeichnet werden; sie sind sehr bunt in bezug auf die Zusammensetzung, durch die hohen Herstellungstemperaturen stark beeinflußt, und weit entfernt von irgendwelcher Stetigkeit in bezug auf die in ihnen enthaltenen Bestandteile.

Man muß annehmen, daß sich dieses Verhältnis in den nächsten Jahren mit der Entwicklung der Anzapfwirtschaft und der Errichtung neuer Werke für die Dampf- oder Extraktionsverarbeitung der Wurzeln wesentlich ändern wird, so daß die Ofen- und Kesselterpentinöle auf den ihnen gebührenden letzten Platz hinunterrücken werden.

Die bisher vorliegenden Angaben bezüglich der Zusammensetzung dieser Terpentinöle sind äußerst mangelhaft und ungeordnet; sie sind vorwiegend in alten Arbeiten enthalten und geben kein richtiges Bild von der Sachlage.

In den letzten Jahren ist jedoch eine Reihe interessanter Angaben betreffs der Untersuchung verschiedener ausländischer Terpentinöle in Frankreich erschienen; so ist z. B. in den wertvollen Monographien von M. Vèzes und G. Dupont: Résines et terébenthines, Paris 1924, und von G. Dupont: Les essences de terébenthines, Paris 1926, ein außerordentlich reichhaltiges und mannigfaltiges Material in bezug auf das hier erwähnte Gebiet zusammengetragen.

Besondere Aufmerksamkeit verdient die Untersuchungsmethodik mit weitgehender Anwendung der physikalischen Analyse nach Darmois[1]) — die Bestimmung der Zusammensetzung der Terpentinöle durch Messung der Rotationsdisper-

[1]) Ann. chim. phys. [8] 22, 247—281 und 495—590 (1911).

sion — und nach G. Dupont, der auf Grund einer physikalischen Untersuchung des in zahlreiche Destillationsfraktionen getrennten Terpentinöls, nach den spezifischen Gewichten, den Siedetemperaturen, den Drehungen der Polarisationsebene, den Brechungskoeffizienten, den Rotationsdispersionen u. a. eine Reihe Kurven gezeichnet hat, welche die Möglichkeit schaffen, über die Mengen der einzelnen Bestandteile des untersuchten Terpentinöls recht genau zu urteilen.

Ein Vertreter der ersten Gruppe, der Terpentin–Terpentinöle, wurde vor kurzem von B. A. Arbusow[1]) einer sehr genauen Untersuchung unterzogen, und zwar das bei der Versuchsanzapfung von Pinus sylvestris auf der Lehrstation des Kasanschen Instituts für Landwirtschaft und Forstwesen gewonnene Öl. Wie aus seinem bei dem letzten Mendelejew-Kongreß in Kasan gehaltenen Vortrage[2]) zu ersehen ist, besteht dieses Terpentinöl zu 80% aus α-Pinen, zu 12—15% aus Δ^3- (nach Simonsen)-Caren und zu 5—8% aus höheren Fraktionen (Sesquiterpenen, Oxydationsprodukten u. a.); Nopinen scheint in diesem Terpentinöl ganz zu fehlen.

Diese Arbeit bringt zwei interessante Tatsachen: das Fehlen des Nopinens und das Vorhandensein von Δ^3-Caren, einem vor kurzem von Simonsen und Râo[3]) in den Terpentinölen aus Pinus longifolia und Andropogon Iwarankusa (in Indien) entdeckten Kohlenwasserstoff der Caranreihe. Zugleich erweist diese Arbeit die relative Einfachheit der Zusammensetzung des untersuchten Musters und das Fehlen des Limonens (Dipentens) sowie des Sylvestrens, die meist als ständige Bestandteile der russischen Terpentinöle aufgefaßt wurden.

Bezüglich der Sylvestrene kann man jetzt für feststehend erachten, daß diese Vertreter der Meta-Reihe in den echten natürlichen ätherischen Ölen überhaupt vorkommen, und daß sie Isomerisierungsprodukte der auf über 300° erhitzten Carene sind. Deshalb können in den trocken destillierten, hohen Temperaturen ausgesetzt gewesenen Terpentin-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 59, 247 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, II, 1759.

[2]) Gesammelte Referate der Arbeiten des Mendelejewschen Kongresses in Kasan. Kasan 1928, S. 134.

[3]) Journ. Chem. Soc. London 121, 2294; 123, 549—560.

ölen diese Kohlenwasserstoffe tatsächlich gefunden werden. Was dagegen die Carene betrifft, so waren bis zur letzten Zeit Derivate der Caranreihe unter den natürlichen Produkten nicht entdeckt worden. Die einzigen beschriebenen und untersuchten Vertreter dieser Reihe, das Keton Caron und der Kohlenwasserstoff Caran, sind synthetisch hergestellt worden.

Um so überraschender war die Feststellung des Vorkommens von Terpenkohlenwasserstoffen dieser Reihe in den natürlichen Terpentinölen. Nachdem die erwähnten Kohlenwasserstoffe in den indischen Ölen gefunden waren, fanden Simonsen und Râo[1]) Caren im schwedischen Öl aus den Nadeln der Pinus sylvestris. Dann wurden sie bei der Firma Schimmel & Co. im Kiefernadelöl, von Semmler und Schiller[2]) in einigen Arten deutschen Terpentinöls aus den Stämmen und Wurzeln von Pinus sylvestris, endlich von Aschan[3]) im finnischen, sogenannten „Sulfat"-Terpentinöl aus derselben Pflanzenart gefunden. Somit scheinen diese Kohlenwasserstoffe in den meisten Terpentinölen vorzukommen; sie sind nur deshalb nicht schon längst aufgefunden worden, weil auf die Untersuchung der Terpentinöle nicht die genügende Sorgfalt verwendet wurde.

Im nördlichen und mittleren Rußland haben wir es nur mit einer einzigen Art von Pinus sylvestris zu tun. Es kann also a priori keine große Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der russischen Terpentinöle erwartet werden. Nur die Verschiedenheit der klimatischen Verhältnisse, der geographischen Verteilung der Anpflanzungen, vielleicht auch die Boden- und meteorologischen Verhältnisse können einen Einfluß ausüben. In welchem Maße, werden weitere Untersuchungen ergeben. Das Vorkommen der Carene in deutschen und finnischen Terpentinölen aus dem Holze der Stümpfe und Stämme von Pinus sylvestris veranlaßte uns, uns an die russischen Harzquellen zu wenden, in der Überzeugung, auch da das gleiche zu finden.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London **127**, 2494 (1625).

[2]) Ber. **60**, 1591 (1927). [3]) Ann. Chem. **461**, 1 (1928).

[4]) So wird das Terpentinöl genannt, das als Nebenprodukt bei der Darstellung der Cellulose aus Kiefernholz nach dem Sulfatverfahren gewonnen wird.

Gleichzeitig dürfte dann auch die Frage nach der Zusammensetzung der bisher noch ganz unerforschten Terpentinöle der zweiten Gruppe beantwortet werden.

Das Material zur Gewinnung des Terpentinöls wurde uns durch die freundliche Vermittlung der Verwaltung der Lehr- und Versuchs-Forstwirtschaften am Leningrader Forstinstitut aus der Schelekower Forstwirtschaft des Gouvernements Archangelsk besorgt, wofür wir der genannten Verwaltung unseren Dank aussprechen. Die Art des Wurzelharzes entspricht der gewöhnlich von den Heimteerbrennern hergestellten.

Das Terpentinöl wurde von uns auf zweierlei Weise gewonnen. Einerseits wurde das zu Spänen zerkleinerte Holz einfach in einem kupfernen Kessel mit Wasserdampf destilliert: die so gewonnene Terpentinölsorte nennen wir der Kürze halber „Dampf"-Terpentinöl. Andererseits wurde die Wasserdampfdestillation in alkalischem Medium durchgeführt, d. h. es wurde in den Kessel so viel Soda gegeben, daß das ganze Kolophonium in Seife übergeführt wurde[1]): die so gewonnene Sorte nennen wir „alkalisches" oder „nach alkalischem Verfahren gewonnenes" Terpentinöl.

Bei dem letztgenannten Arbeitsverfahren, dessen Idee wir Ljubarski verdanken, destilliert das Terpentinöl schneller über, die Ausbeute ist größer, und zugleich wird das Kolophonium als Kolophoniumseife abgeschieden. Dieses Verfahren bietet zweifellos bedeutende technische Vorteile bei der Verarbeitung der Wurzelharze und verdient eine gründliche technische Durcharbeitung. Wir haben nebenher ein ziemlich großes Versuchsmaterial gesammelt, dessen Untersuchung den Gegenstand einer besonderen Abhandlung bilden wird.

Die beiden erwähnten Terpentinölsorten wurden gesondert untersucht.

Die fraktionierte Destillation wurde unter vermindertem Druck, bei 11—12 mm durchgeführt; als Destillationskolonne diente der 1 m hohe sog. Birektifikator, System Golodetz.

Das gesamte Rohdestillat (700 g beim „alkalischen" und 450 g beim „Dampf"-Terpentinöl) wurde in 20 Fraktionen geteilt;

---

[1]) Die Menge der zugesetzten Soda beträgt 10% der Gewichtsmenge der Späne; die einzuhaltende Konzentration beträgt ungefähr 3%.

für jede Fraktion wurden bestimmt: Sdp., spez. Gew. (Mohr-Westphalsche Wage), Brechungsindizes für die Linien *C*, *D*, *F* und G_1 (großes Modell des Pulfrichschen Refraktometers), Dispersion, optische Drehung für die Linien mit den Wellenlängen in $\mu\mu$ 656,3 (*C*), 589,3 (*D*), 578 (Hg_j), 546,1 (Hg_v), 486,1 (*F*) und 435,8 (Hg_i) (großer Monochromator von Fuess), Koeffizienten der Rotationsdispersion $\frac{\alpha_c}{\alpha_j}$ und $\frac{\alpha_F}{\alpha_C}$. Bei denjenigen Fraktionen, für die die Molekularrefraktion berechnet wurde, wurden die spezifischen Gewichte (d_4^{20}) im Pyknometer bei 20° bestimmt. Bei derselben Temperatur wurden alle Brechungsindizes gemessen.

Die erhaltenen Resultate wurden auf ein Diagramm eingetragen, bei dem auf der Abszissenachse die Prozentmengen jeder einzelnen Fraktion, auf der Ordinatenachsen die gefundenen Werte vermerkt wurden; dann wurden die Kurven ausgezogen, nach deren Verlauf die Zahl und die Menge der einzelnen Gemischbestandteile direkt in Prozenten bestimmt werden können. Die typischsten Fraktionen, die die horizontalen Kurvenabschnitte bilden und den einzelnen Individuen entsprechen, wurden außerdem chemisch untersucht.

Das „alkalische" Terpentinöl hatte vor der Fraktionierung folgende Konstanten:

$$d^{20} = 0{,}864\,;\ \alpha_C = +13{,}24^\circ\,;\ \alpha_D = +17{,}27^\circ\,;\ \alpha_F = +27{,}67^\circ\,;$$

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_C} = 2{,}09\,.$$

Das „Dampf"-Terpentinöl:

$$d^{18} = 0{,}871\,;\ \alpha_C = +16{,}75^\circ\,;\ \alpha_D = +21{,}68^\circ\,;\ \alpha_F = +34{,}25^\circ\,;$$

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_C} = 2{,}05\,.$$

Untersuchung des „alkalischen" Terpentinöls

Die Tabelle I gibt die Zusammenstellung aller physikalischen Bestimmungen, die nach drei Fraktionierungen des „alkalischen" Terpentinöls gemacht wurden.

Tabelle I

	Sdp.$_{12}$	%	d_{20}	F 486,1	Hg_v 546,1	Hg_j 578,0	D 589,3	C 656,3	$\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$	$\frac{\alpha_F}{\alpha_C}$	n_C^{20}	n_D^{20}	n_F^{20}	n_G^{20}	$n_G^{20} - n_C^{20}$	d_4^{20}	MR_D^{20}	Sdp.$_{760}$
1	39,0	2,4	0,858	33,73	25,89	22,70	21,83	17,31	1,141	1,949	1,46309	1,46591	1,47284	1,47876	0,01567	0,8603	43,77	156,2–156,4
2	39,0	4,0	0,857	33,67	25,80	22,67	21,83	17,22	1,138	1,955	„	„	„	„	„			
3	39,7	7,1	0,857	33,68	25,75	22,55	21,76	17,12	1,142	1,967	1,46319	1,46601	1,47294	1,48886	0,01567			
4	39,8	6,9	0,856	33,47	25,58	22,42	21,47	16,97	1,141	1,972	„	„	„	„	„	0,8586	43,88	156,4–156,6
5	„	7,1	0,858	33,68	25,83	22,64	21,64	17,14	1,141	1,965	„	„	„	„	„			
6	„	7,6	0,856	32,93	25,21	22,04	21,19	16,78	1,144	1,962	1,46348	1,46630	1,47324	1,47916	0,01568			
7	40,0	3,5	0,856	32,40	24,75	21,69	20,75	16,44	1,141	1,971	„	„	„	„	„			
8	40,6	4,9	0,856	30,93	23,53	20,58	19,72	15,60	1,143	1,983	1,46408	1,46690	1,47403	1,48004	0,01596			
9	45,4	5,3	0,857	26,93	20,24	17,55	16,91	13,19	1,153	2,042	1,46635	1,46917	1,47640	1,48240	0,01605			
10	51,4	4,5	0,857	22,63	16,50	14,21	13,60	10,50	1,161	2,155	1,46921	1,47212	1,47947	1,48573	0,01652			
11	52,6	6,1	0,858	22,55	16,55	14,00	13,32	10,25	1,168	2,200	1,46971	1,47262	1,48005	1,48632	0,01661			
12	„	7,3	0,859	22,91	16,76	14,35	13,58	10,30	1,168	2,224	1,47000	1,47291	1,48035	1,48670	0,01670			
13	„	7,0	0,859	23,45	17,13	14,76	14,08	10,89	1,161	2,153	„	„	„	„	„	0,8616	44,27	172,0–172,5
14	„	7,1	0,859	23,53	17,11	14,75	14,06	10,89	1,160	2,167	1,47030	1,47340	1,48064	1,48710	0,01680			
15	„	2,8	0,857	23,57	17,10	14,72	14,03	10,85	1,162	2,172	1,47118	1,47419	1,48181	1,48817	0,01699			
16	54,6	1,7	0,855	18,50	13,44	11,45	10,87	8,42	1,174	2,197	1,47472	1,47781	1,48590	1,49305	0,01833	0,8580		
17	64,8	3,4	0,850	3,12	2,20	1,81	1,78	1,35	1,215	2,311	1,48279	1,48608	1,49464	1,50215	0,91934	0,8623	45,29	186–187
18	102	3,4	0,934	41,40	31,13	27,00	26,00	20,32	1,153	2,037	1,48017	1,48299	1,49010	1,49625	0,01608	0,9371	46,93	212–213
19	106	3,4	0,934	77,63	58,19	50,90	48,75	38,35	1,143	2,024	1,48231	1,48521	1,49231	1,49868	0,01637	0,9371	47,12	
20	134	3,5	0,922	5,00	3,19	2,43	2,25	1,25	1,313	4,000	1,50184	1,50515	1,51317	1,51999	0,01815	0,9241	65,49	

Die Tabelle II gibt das auf Grund der in der Tabelle I enthaltenen Werte eingezeichnete Kurvendiagramm, auf dem die einzelnen Kurven (von unten nach oben) bedeuten: Siedetemperaturen, spezifische Gewichte, Brechungsindizes und Drehungsgrade.

Tabelle II

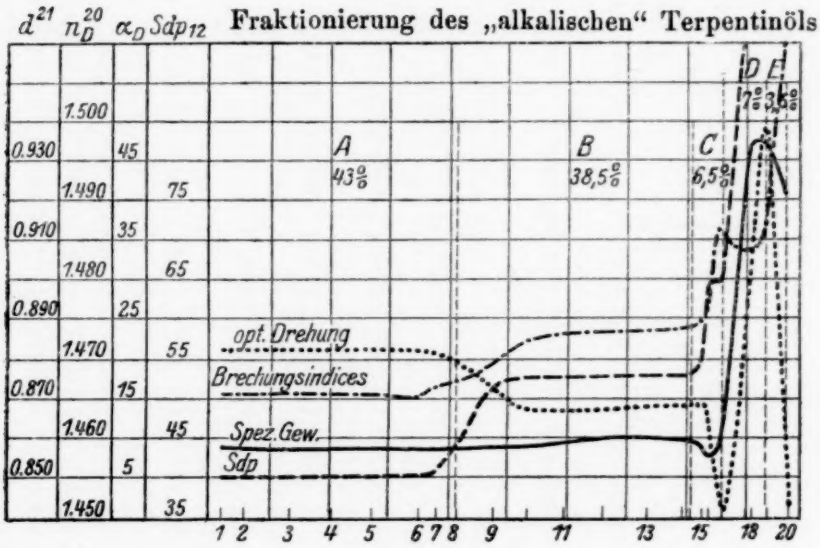


Fig. 1

In der Zone *A* fällt der fast horizontale Verlauf aller vier Kurven auf, die erst am Schluß, zwischen der 7. und 8. Fraktion, den zur Zone *A* gerechneten Übergangsabschnitt erfassen; das ist das Gebiet des α-Pinens, das 43 % der gesamten Terpentinölmenge ausmacht.

Das Übergangsgebiet zwischen der 7. und 9. Fraktion gehört zu gleichen Teilen dem α-Pinen und dem Δ^3-Caren. Das letztere kommt im Abschnitt zwischen der 10. und 14. Fraktion wiederum durch fast horizontale Geraden zum Ausdruck; wenn wir einen Teil des Übergangsgebietes, beginnend mit der 8. Fraktion, hierher mit einschließen, so haben wir die Zone *B*, die des Carens, in ihrer Menge gleich 38,5 %.

Die Untersuchung dieses Übergangsgebietes, zwischen der 7. und 9. Fraktion nach dem Verfahren von M. Darmois, von dem weiter unten die Rede sein wird, zeigte, daß es nur aus zwei Komponenten, dem α-Pinen und dem Δ^3-Caren, be-

steht, daß also weder β-Pinen, noch Δ^4-Caren vorhanden sind. Das Fehlen des β-Pinens wurde auch durch Oxydation der Zwischenfraktion mit Permanganat in Gegenwart von NaOH bewiesen; das unlösliche nopinonsaure Natrium hat sich nicht gebildet.

Die nächste Zone *C*, die 6,5% umfaßt, gehört dem Terpinolen, das wir zum erstenmal als Bestandteil der Terpentinöle entdeckten. Auf der Kurve der Siedetemperaturen gibt es einen fast horizontalen Abschnitt zwischen der 16. und 17. Fraktion, während die Drehungskurve an dieser Stelle beinahe auf Null herabsinkt: das Terpinolen ist optisch inaktiv. Ebenso deutlich zeichnet es sich auf den beiden letzten Kurven ab. Sein Vorhandensein wurde auch auf chemischem Wege nachgewiesen, z. B. durch Darstellung des charakteristischen Tetrabromids vom Schmp. 116°.

Die Zone *D*, die 7% ausmacht, enthält einen Abschnitt, der von Alkoholen der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und von vorläufig unaufgeklärter Struktur gebildet wird.

Endlich die letzte Zone *E*, 3,5%, gehört einem Sesquiterpen zu, anscheinend dem Cadinen. Bei der Einwirkung von HCl wurde das für dieses charakteristische Dihydrochlorid vom Schmp. 117—118° erhalten.

Der nicht untersuchte Rückstand beträgt 1,5%.

Untersuchung des Übergangsabschnittes zwischen α-Pinen und Δ^3-Caren nach M. Darmois

Die Methode ist folgende[1]): Man trennt das Terpentinöl auf das sorgfältigste durch fraktioniertes Destillieren und bestimmt bei einer jeden Fraktion die Drehung der Polarisationsebene für Strahlen verschiedener Wellenlänge.

Die so erhaltenen Zahlen trägt man auf der Ordinate eines Koordinatensystems ab, während auf der Abszisse die entsprechenden Wellenlängen verzeichnet werden; so findet man für jede Fraktion den Punkt *A*.

Bei allen möglichen Größen von λ wird der geometrische Ort der Punkte *A* durch eine Kurve, die sogenannte „Kurve

[1]) G. Dupont, Les essences de terébenthine, p. 97.

der Drehungsdispersion", dargestellt. Es sei daran erinnert, daß die Drehungsdispersion zweier Wellen von den Längen λ und λ_1 durch das Verhältnis $\frac{(\alpha)_{\lambda_1}}{(\alpha)_\lambda}$ gekennzeichnet wird (Fig. 2).

Für zwei Strahlen von den Längen λ und λ_1 erhält man zwei Punkte A und B. Die Gerade AB heißt „Gerade der Drehungsdispersion" für die betreffenden Strahlen.

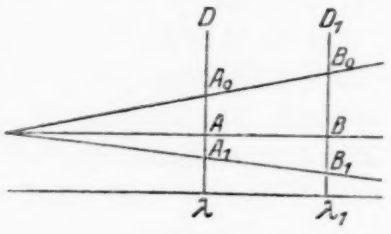


Fig. 2

Wenn ein Gemisch aus nicht mehr als zwei Substanzen besteht, so müssen sich die auf alle Fraktionen des Gemisches beziehenden Geraden in einem Punkte schneiden, und auch die Geraden, die sich auf die reinen Komponenten beziehen, müssen sie ebenfalls schneiden.

Es seien $A_0 B_0$ und $A_1 B_1$ die Geraden, die sich auf die reinen Komponenten 0 und 1 beziehen. Wenn 1 g des zu untersuchenden Gemisches aus x g der Komponente 0 mit dem Drehungswinkel $[\alpha_0]$ und $1 - x$ g der Komponente 1 mit dem Drehungswinkel $[\alpha_1]$ besteht, so kann das Drehungsvermögen $[\alpha]$ des Gemisches entsprechend dem Biotschen Gesetz durch die Gleichung

$$[\alpha] = x[\alpha_0] + (1 - x)[\alpha_1] \quad \text{oder} \quad x = \frac{[\alpha] - [\alpha_1]}{[\alpha_0] - [\alpha_1]}$$

ausgedrückt werden. Das Verhältnis $\frac{[\alpha] - [\alpha_1]}{[\alpha_0] - [\alpha_1]}$ muß unabhängig von der Länge der betreffenden Welle sein.

Für Wellen von verschiedenen Längen muß gelten:

$$\frac{[\alpha] - [\alpha_1]}{[\alpha_0] - [\alpha_1]} = \frac{A A_1}{A_0 A_1} = \frac{B B_1}{B_0 B_1} = \ldots = x.$$

Umgekehrt, wenn die für verschiedene Fraktionen gezogenen Geraden der Drehungsdispersion sich in einem Punkte schneiden und diese Bedingung bei einer beliebigen Wellen-

länge des Lichts erfüllt bleibt, so kann man schließen, daß das Gemisch nicht mehr als zwei Substanzen enthält.

Wenn also in unserem Falle der Übergangsabschnitt der Kurven tatsächlich nur von α-Pinen und Δ^3-Caren gebildet wird, so daß das gesamte Gemisch von der 1. bis zur 14. Fraktion nur aus diesen zwei Substanzen besteht, so müssen wir für beliebige drei Fraktionen dieses Abschnittes für Wellen verschiedener Längen das gleiche Verhältnis haben.

In der Tat: nehmen wir z. B. die 1., 6. und 11. Fraktion; bezeichnen wir die Drehungswinkel für sie mit α_0, α und α_1. Substituieren wir in der Formel $\frac{[\alpha]-[\alpha_1]}{[\alpha_0]-[\alpha_1]}$ die den Wellen verschiedener Längen entsprechenden zahlenmäßigen Winkelgrößen, so erhalten wir tatsächlich stets dasselbe Verhältnis.

In der Tabelle III sind mehrere für je drei verschiedene Fraktionen berechnete Verhältniszahlen zusammengestellt.

Tabelle III

Konstanz der Verhältnisse

Fraktionen	λ 656,3 (C)	589,3 (D)	578 (Hg_j)	546,1 (Hg_v)	486,1 (F)
1—6—11	0,92	0,93	0,92	0,93	0,93
3—8—13	0,75	0,73	0,75	0,74	0,73
3—7—13	0,89	0,87	0,89	0,88	0,87
6—8—10	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81

Man kann also sagen, daß bis zur 14. Fraktion nur die beiden Komponenten α-Pinen und Δ^3-Caren enthalten sind.

Die Tabelle IV zeigt Kurven, die den Dispersionen $n_G - n_C$ (nach den Brechungsindizes) und $\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$ und $\frac{\alpha_F}{\alpha_C}$ (nach den Koeffizienten der Drehungsdispersion) entsprechen.

Der allgemeine Charakter der Kurven ist der gleiche wie in der Tabelle II: auch hier findet man dieselben drei Zonen, von denen schon die Rede gewesen ist, sehr deutlich ausgeprägt.

Chemische Untersuchung der am meisten charakteristischen Fraktionen des „alkalischen" Terpentinöls

Der chemischen Untersuchung wurden folgende Fraktionen unterzogen: die 1., die besonders durch einen starken, eigen-

artigen Geruch die Aufmerksamkeit auf sich lenkte, die 4. die typische α-Pinenfraktion, die 13. die typische Carenfraktion, die 17. Terpinolenfraktion, die 18. und die 19., die durch ihren alkoholischen Charakter sich auszeichneten, und die 20., die Sesquiterpenfraktion.

Tabelle IV

Dispersionskurven für das „alkalische" Terpentinöl

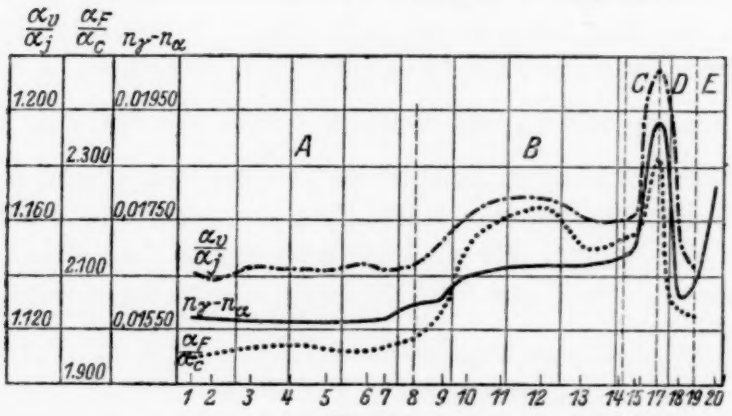


Fig. 3

Die 1. Fraktion. Zeichnet sich durch besonders starken Wohlgeruch aus.

$Sdp._{12}$ 39° und $Sdp._{760}$ 156,2—156,4° (Quecksilber ganz im Dampf).

$d_4^{20} = 0{,}8603.$

$n_C^{20} = 1{,}46309$, $n_C^{20} = 1{,}46591$, $n_F^{20} = 1{,}47284$, $n_G^{20} = 1{,}47876$,

$n_G - n_C = 0{,}01567.$

Molekular-Refraktion MR_D^{20}. Ber. für $C_{10}H_{16}$ [1]: 43,51
Gef. 43,77
Exaltation 0,26

Drehungswinkel (Schichtlänge: 10 cm) $\alpha_D = +21{,}83°$.

Koeffizient der Drehungsdispersion $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}14$, $\frac{\alpha_F}{\alpha_C} = 1{,}95$.

0,1217 g gaben 0,3911 g CO_2 und 0,1281 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:		Gefunden:
C	88,15	87,65 %
H	11,85	11,71 „

Alle Konstanten unterscheiden sich kaum von denen des α-Pinens. Der Unterschied besteht nur im Geruch.

Die 4. Fraktion (α-Pinen). Normaler Pinengeruch.

$Sdp._{12}$ 39,8° und $Sdp._{760}$ 156,4—156,6°.

$$d_4^{20} = 0{,}8586.$$

$$n_C^{20} = 1{,}46319, \quad n_D^{20} = 1{,}46601, \quad n_F^{20} = 1{,}47294, \quad n_G^{20} = 1{,}47886,$$

$$n_G - n_C = 0{,}01567.$$

Molekular-Refraktion MR_D^{20}. Ber. für $C_{10}H_{16}\overline{|}_1$: 43,51
Gef. 43,88
Exaltation 0,37

Drehungswinkel (Schicht: 10 ccm) $\alpha_D = +21{,}47°$.

Koeffizient der Drehungsdispersion $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}14$, $\frac{\alpha_F}{\alpha_C} = 1{,}97$.

0,1066 g gaben 0,3439 g CO_2 und 0,1124 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:		Gefunden:
C	88,15	87,98 %
H	11,85	11,79 „

Darstellung des Nitrosochlorids. 5 ccm Pinen + 5 ccm Eisessig + 5 ccm Äthylalkohol + 10 ccm Äthylnitrit wurden gemischt, auf −5° abgekühlt und im Laufe einer Stunde unter Rühren mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Sofort fällt das Nitrosochlorid als weißer kleinkrystallinischer Niederschlag vom Schmp. 103° aus.

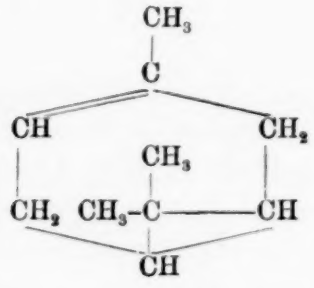
Oxydation durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung. 10 g Pinen + 50 g H_2O wurden in einem Kolben allmählich und unter Schneekühlung mit einer Lösung von 23 g $KMnO_4$ in 600 ccm Wasser versetzt. Nach der Entfärbung wurde von den Manganoxyden abfiltriert, die Lösung mit CO_2 gesättigt, durch Abdestillieren konzentriert, und mit Äther extrahiert. An neutralen nichtflüchtigen Produkten waren nur Spuren vorhanden. Das in den Äther Übergegangene wurde mit Schwefelsäure deutlich angesäuert und wiederum mit Äther extrahiert. Es wurden etwa 7 g Öl erhalten, das am folgenden Tage krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden auf einer Platte abgepreßt und zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Es wurden 4 g krystallinisches Produkt vom Schmp. 104—105° gewonnen. Die inaktive α-Pinonsäure schmilzt nach v. Baeyer bei 104 bis 105°, während die aktive bei 68—69° schmilzt. Die benzolische Lösung unserer Säure zeigte kein Drehvermögen.

I. 0,1642 g gaben 0,3966 g CO_2 und 0,1252 g H_2O.
II. 0,1134 g „ 0,2721 g CO_2 „ 0,0882 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	65,17	65,87	65,44 %
H	8,76	8,53	8,70 „

Semicarbazon der Pinonsäure. Eine wäßrige Lösung von Semicarbazid (nach N. D. Zelinsky aus 4 g Semicarbazidhydrochlorid und 4 g Natriumacetat in 12 g H_2O bereitet) zur wäßrigen Lösung der Pinonsäure gefügt, gibt nach einigem Stehen einen bei 204° schmelzenden krystallinischen Niederschlag. Der Schmelzpunkt entspricht dem des Semicarbazons der Pinonsäure.

Die 13. Fraktion: Δ^3-Caren. Der Geruch erinnert an frisches Kiefernholz.



Sdp.$_{12}$ 52,6° und Sdp.$_{760}$ 172—172,5°. $d_4^{20} = 0{,}8616$.

$n_C^{20} = 1{,}47000$, $n_D^{20} = 1{,}47291$, $n_F^{20} = 1{,}48035$, $n_G^{20} = 1{,}48670$.

$$n_G - n_C = 0{,}01670.$$

$C_{10}H_{16}$[1]. Ber. MR_D^{20} 43,51
Gef. „ 44,27
Exaltation 0,76 (für einen Dreiring: 0,7—0,8)

$\alpha_D = +14{,}08°$ (10 cm-Schicht). $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}16$, $\frac{\alpha_F}{\alpha_C} = 2{,}15$.

0,1173 g gaben 0,3782 g CO_2 und 0,1243 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$.		Gefunden:
C	88,15	87,93 %
H	11,85	11,85 „

Hydrierung des Carens. 5 g Caren wurden in Gegenwart von 0,2 g Platinschwarz in ätherischer Lösung hydriert. Als die zur Absättigung einer Doppelbindung notwendige Menge

Wasserstoff addiert war (875 ccm), waren 4,2 g eines Kohlenwasserstoffs vom genauen $Sdp._{760}$ 169° (korr.) erhalten.

0,0660 g gaben 0,2106 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}$:		Gefunden:
C	86,87	87,02 %
H	13,13	13,29 „

$d_4^{20} = 0{,}8533$. — $n_C^{20} = 1{,}46359$, $n_D^{20} = 1{,}46630$, $n_F^{20} = 1{,}47324$,

$n_G^{20} = 1{,}47896$. $n_G - n_C = 0{,}01537$.

$C_{10}H_{18}$	Ber.	Gef.	Exaltation
MR_C	43,79	44,59	0,80
MR_D	43,98	44,81	0,83
MR_F	44,45	45,39	0,94
MR_G	44,86	45,86	1,00

Ber. 1,27. Gef. 1,07. Exaltation +0,2.

Auf Grund der Analysenwerte und der der Molekularrefraktion muß man schließen, daß der erhaltene Kohlenwasserstoff das Caran darstellt. Das Caran von Kishner[1]), das bei der Zersetzung von Pulegon-hydrazin durch langsame Destillation mit KOH erhalten war, zeigte folgende Konstanten:

Nr. des Versuches . . .		I	II	III
Siedepunkt		169,5° bei 759 mm	169° bei 752 mm	168,5° bei 747 mm
Spez. Gewicht		0,8411	0,8404	0,8405
Brechungsindex		1,4567	7,4561	1,4576
Molekular-Refraktion	Gef.	44,66	44,65	44,78
„	Ber.	43,93	43,93	43,93
Exaltation		0,73	0,72	0,85

Exaltationsmittel: 0,78

Die von uns gefundenen Werte für die spezifischen Gewichte und die Brechungsindizes sind etwas zu hoch, obgleich die für die Molekular-Refraktion gefundenen Werte eine Exaltation ergeben, die der von einem dreigliedrigen Ring verlangten sehr nahe kommt (0,80 für M_C und 0,83 für M_D). Es ist möglich, daß bei uns eine andere stereoisomere Form vorliegt. Unser Kohlenwasserstoff war sehr rein.

---

[1]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1137 [1911].

Darstellung des Caren-nitrosats. Nach Simonsen[1]) und Aschan[2]) ist für das Δ^3-Caren sein bei 141,5—142° schmelzendes Nitrosat charakteristisch.

Zu einem mit Schnee und Kochsalz gekühlten Gemisch von 5 g Caren, 4 g Amylnitrit und 2 ccm Eisessig wurde langsam, unter starkem Umschütteln 3,5 g Salpetersäure ($D = 1{,}4$) gefügt. Sofort bildeten sich Krystalle. Durch Zusatz von Alkohol wurden sie gelöst, dann wurde Wasser bis zur Trübung zugesetzt, und das Ganze über Nacht im Freien (im Winter) stehen gelassen. Die am folgenden Tag abfiltrierten Krystalle schmolzen, aus Chloroform durch Zusatz von Methylalkohol oder Petroläther umkrystallisiert, bei 142—143°.

Darstellung des Caren-glykols. Nach Simonsen und Râo, wie auch nach Semmler, entsteht als erstes Produkt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ im alkalischen Medium das Carenglykol vom Schmp. 69—70° (Si. und Râo) bzw. 68 bis 69° (Se.).

Wir suspendierten 15 g Caren in einer Lösung von 5 g NaOH in 400 ccm Wasser und fügten bei Zimmertemperatur allmählich und unter Anwendung einer Schüttelmaschine eine Lösung von 12 g $KMnO_4$ in 600 ccm Wasser zu. Nach dem Filtrieren, Sättigen mit CO_2 und Eindampfen bis auf 200 ccm wurden die Oxydationsprodukte mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des letzteren krystallisierte der Niederschlag; Schmelzp. 64—68°. Aus Benzol umkrystallisiert bildet die Verbindung eine weiße, flauschige Masse, die im Exsiccator aufgehoben werden muß, da sie andernfalls einen zu niedrigen Schmelzpunkt zeigt. Getrocknet schmilzt sie bei 68—69°, sublimiert: bei 71°.

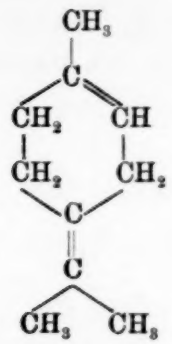
0,1223 g gaben 0,3156 g CO_2 und 0,1122 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$:		Gefunden:
C	70,53	70,38 %
H	10,66	10,26 „

Die 17. Fraktion: Terpinolen. $Sdp._{12}$ 64,8—65° und $Sdp._{760}$ 186—187°. Das einzige monocyclische, so hoch siedende Terpen ist das Terpinolen.

---

[1]) Journ. chem. Soc. London **117**, 570—578 (1920); Chem. Zentralbl. **1920**, III, 596. [2]) Ann. Chem. **461**, 20 (1928).



$d_4^{20} = 0{,}8623.$ — $n_C^{20} = 1{,}48279$, $n_D^{20} = 1{,}48608$, $n_F^{20} = 1{,}49464$,

$n_G^{20} = 1{,}50213.$ $n_G - n_C = 0{,}01934.$

$C_{10}H_{16}$	Ber. MR_D^{20}	45,24
	Gef. „	45,29
	Exaltation	0,05

$\alpha = +\ 1{,}78^0$; da das Terpinolen optisch inaktiv ist, so ist dem Präparat offenbar eine optisch aktive Substanz beigemengt.

0,1250 g gaben 0,4018 g CO_2 und 0,1300 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:		Gefunden:
C	88,15	87,67 %
H	11,85	11,63 „

Zur Identifizierung des Terpinolens wurde nach v. Baeyer und Villiger das bei 116° schmelzende Tetrabromid dargestellt. 5 g Terpinolen wurden mit 5 g Amylalkohol und 10 g Äther gemischt. Unter Kühlung und Schütteln wurden 4 ccm Brom zugegeben. Beim Verdunsten des Lösungsmittels fielen Krystalle aus. Aus Chloroform mit Methylalkohol umkrystallisiert schmolzen sie in Übereinstimmung mit den Literaturangaben bei 116°.

0,1785 g gaben 0,2936 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_4$:		Gefunden:
Br	70,13	70,01 %

Der qualitative Nachweis, Bildung eines blauen Nitrosochlorids bei der Einwirkung des Kohlenwasserstoffs auf ein Gemisch von KNO_2, Alkohol und HCl, fiel positiv aus: es wurde die für die Gruppierung $>c{=}c<$ charakteristische blaue Färbung erhalten. Eine analoge Probe mit den Pinen- und Caren-Fraktionen gab die Färbung nicht. Die hier aufgeführten Angaben lassen keinen Zweifel, daß der Kohlenwasserstoff tat-

sächlich das Terpinolen darstellt. Sein Vorkommen in Terpentinölen war bis jetzt von niemand erwähnt.

Die 18. Fraktion: Alkohol. Sdp.$_{12}$ 102° und Sdp.$_{760}$ 212 bis 213,5°.

$d_4^{20} = 0{,}9371$. — $n_C^{20} = 1{,}48017$, $n_D^{20} = 1{,}48299$, $n_F^{20} = 1{,}49010$.

$n_G^{20} = 1{,}49625$. $n_G = n_C = 0{,}01608$.

$\alpha_D = + 26°$. $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}53$, $\frac{\alpha_F}{\alpha_C} = 2{,}04$.

$C_{10}H_{18}O$ ⌐$_1$. Ber. MR_D^{20} 47,24 (O als Hydroxylsauerstoff gerechnet)
Gef. „ 46,93
Differenz 0,31

0,1319 g gaben 0,3900 g CO_2 und 0,1350 g H_2O.
0,1547 g „ 23,7 ccm CH_4 (nach Zerewitinow).

Berechnet für $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}.OH$:		Gefunden.
C	77,84	80,64 %
H	11,77	11,45 „
OH	11,04	11,7 „

Das Resultat bestätigt die Alkoholnatur der untersuchten Fraktion. Die Frage der Struktur bleibt vorläufig offen.

Die 19. Fraktion: Alkohol. Sdp.$_{12}$ 106°.

$d_4^{20} = 0{,}9371$. — $n_C^{20} = 1{,}48231$, $n_D^{20} = 1{,}48521$, $n_F^{20} = 1{,}49231$,

$n_G^{20} = 1{,}49868$. $n_G - n_C = 0{,}01637$.

$\alpha_D = + 48{,}75$. $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}43$, $\frac{\alpha_F}{\alpha_C} = 2{,}02$.

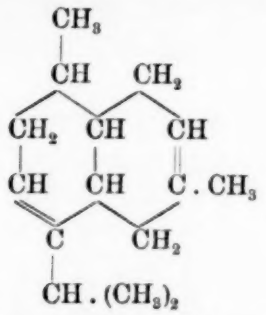
$C_{10}H_{18}O$ ⌐$_1$. Ber. MR_D^{20} 47,24 (O als Hydroxylsauerstoff gerechnet).
Gef. „ 47,12
Differenz 0,12

0,1407 g gaben 0,4064 g CO_2 und 0,1445 g H_2O.
0,1360 g „ 19,7 ccm CH_4 (nach Zerewitinow).

Berechnet für $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}.OH$:		Gefunden:
C	77,84	78,78 %
H	11,77	11,49 „
OH	11,04	11,06 „

Das Resultat bestätigt die Alkoholnatur auch dieser Fraktion. Auch hier bleibt die Strukturfrage vorläufig offen. Es liegt am nächsten, Hydratisierungsprodukte der im Terpentinöl gefundenen Kohlenwasserstoffe zu vermuten.

Die 20. Fraktion: Cadinen. $Sdp._{12}$ 134—140°.



$d_4^{20} = 0{,}9241$. — $n_C^{20} = 1{,}50184$, $n_D^{20} = 1{,}50515$, $n_F^{20} = 1{,}51317$, $n_G^{20} = 1{,}51999$. $n_G - n_C = 0{,}01815$.

Die gefundene Drehung ist sehr klein:

$\alpha_D = +\ 2{,}25°$ (10 cm-Schicht). $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}31$, $\frac{\alpha_F}{\alpha_C} = 4{,}00$.

$C_{15}H_{24}$. Ber. MR_D^{20} 66,13
Gef. „ 65,49

0,1259 g gaben 0,4007 g CO_2 und 0,1339 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:		Gefunden:
C	88,15	86,80 %
H	11,85	11,90 „

Um über die Natur des Sesquiterpens urteilen zu können, wurde der Kohlenwasserstoff mit einem doppelten Volumen Äther verdünnt, mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und einen ganzen Tag stehen gelassen. Nach Entfernung des Äthers wurden Krystalle erhalten, die aus Äthylacetat umkrystallisiert, bei 117—118° schmolzen.

0,1445 g gaben 0,1476 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{15}H_{26}Cl_2$:		Gefunden:
Cl	25,61	25,29 %

Das Cadinendihydrochlorid schmilzt auch wie das unserige bei 117—118°. Auffallend ist das geringe Drehungsvermögen unseres Präparates.

Untersuchung des „Dampf"-Terpentinöls

Einer ganz analogen Untersuchung wurde auch ein Muster des „Dampf"-Terpentinöls unterworfen.

Die Tab. V gibt eine Zusammenfassung der bei allen Fraktionen bestimmten physikalischen Werte. Sie sind völlig analog den in der Tab. I für „alkalisches" Terpentinöl mitgeteilten.

Tabelle V

	Sdp.$_{12}$	%	d^{17}	F 486,1	Hg$_v$ 546,1	Hg$_j$ 578,0	D 589,3	C 656,3	$\frac{\alpha_v}{\alpha_i}$	$\frac{\alpha_F}{\alpha_C}$	n_C^{20}	n_D^{20}	n_F^{20}	n_G^{20}	$n_G^2 - n_C^{20}$	d_4^{20}	MR_D^{20}
1	40,8	0,42									1,46399	1,46671	1,47383	1,47965	0,01566	0,8604	43,84
2	41,6	5,5	0,860	37,87	29,08	25,48	24,54	19,55	1,141	1,937	1,46379	1,46641	1,47345	1,47925	0,01546		
3	„	7,5	„	37,70	28,87	25,30	24,29	19,20	1,141	1,963	„	„	„	„	„	0,8586	43,92
4	41,8	9,9	„	37,55	28,75	25,25	24,22	19,15	1,138	1,959	„	„	„	„	„		
5	42,4	10,8	„	37,35	28,55	25,10	24,06	19,00	1,137	1,965	„	1,46651	1,47355	1,47934	0,01555		
6	43,4	4,9	„	36,39	27,80	24,39	23,35	18,49	1,140	1,968	1,46409	1,46681	1,47383	1,47974	0,01565		
7	44,4	6,1	„	31,43	23,80	20,78	19,93	15,70	1,145	2,001	1,46607	1,46878	1,47390	1,48191	0,01584		
8	52,8	4,7	0,861	23,80	17,45	15,00	14,35	11,21	1,163	2,123	1,46941	1,47232	1,48025	1,48592	0,01651		
9	53,0	10,4	0,862	23,50	17,21	14,75	14,10	10,77	1,166	2,181	1,46990	1,47272	1,48025	1,48631	0,01641		
10	„	6,7	„	24,07	17,55	15,12	14,39	11,12	1,160	2,166	1,47020	1,47301	1,48045	1,48680	0,01660	0,8608	44,33
11	„	6,3	0,863	24,90	18,25	15,71	14,98	11,64	1,161	2,139	1,47059	1,47360	1,48103	1,48730	0,01671		
12	53,4	2,2	0,862	27,00	19,96	17,18	16,37	12,70	1,161	2,125	1,47227	1,47526	1,48298	1,48935	0,01708		
13	54,0	1,7	0,860	20,47	15,13	13,03	12,46	9,70	1,161	2,120	1,47808	1,48026	1,48864	1,49547	0,01839		
14	65,4	1,7	0,865	5,53	4,14	3,50	3,38	2,60	1,182	2,126	1,48421	1,48763	1,49658	1,50397	0,01964	0,8698	45,02
15	67,8	0,9									1,48404	1,48725	1,49591	1,50320	0,01915		
16	102	4,0	0,938	58,19	43,80	38,15	36,60	28,62	1,148	2,068	1,48027	1,48299	1,49019	1,49615	0,01688		
17	104	5,9	0,940	70,78	53,31	46,55	44,50	34,78	1,145	2,035	1,48066	1,48424	1,49039	„	0,01549	0,9381	47,00
18	106	3,4	0,942	72,50	54,00	47,40	45,25	35,30	1,139	2,053	1,48327	1,48618	1,49378	1,50013	0,01685	0,9402	47,05
19	110	0,7															
20	130	1,8									1,49942	1,50282	1,51130			0,9521	

Die Tab. VI enthält die Zusammenfassung der Kurven (von unten nach oben aufgezählt): der Siedetemperaturen, der spezifischen Gewichte, der Brechungsindizes und der Drehungsgrade.

Tabelle VI

Fraktionierung des „Dampf"-Terpentinöls

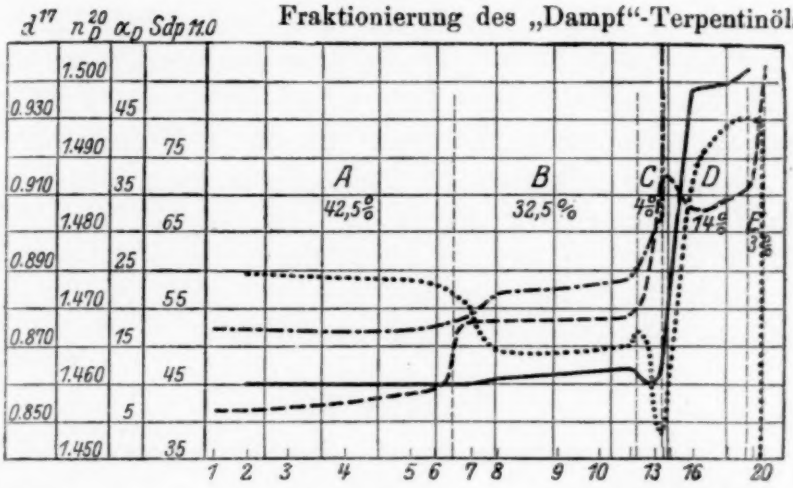


Fig. 4. ····· Opt. Drehung. ·-·-·- Brechungsind. ——— Spez. Gew. - - - - Siedepunkt

Die allgemeine Form der Kurven ist die gleiche wie beim „alkalischen" Terpentinöl. Die Zone *A* gehört dem α-Pinen, die Zone *B* dem Δ^3-Caren, die Zone *C* dem Terpinolen, die Zone *D* den Alkoholen, die Zone *E* dem Sesquiterpen. Ein wenig anders ist das gegenseitige Mengenverhältnis, die Caren- und Terpinolen-Fraktionen sind etwas geringer zugunsten der etwas größeren Alkohol-Fraktion. Es wurden gefunden: α-Pinen 42,5 %, Δ^3-Caren 32,5 %, Terpinolen 4 %, Alkohole 14 %, Sesquiterpen-Fraktion 3 %, Rückstand 4 %.

Offenbar findet bei der Destillation mit Dampf in Abwesenheit von Soda partielle Hydratisierung der Kohlenwasserstoffe statt.

Die Tab. VII gibt die Dispersionskurven, die im allgemeinen dem Verlauf der Kurven der Tab. VI entsprechen.

Chemische Untersuchung der typischen Fraktionen des „Dampf"-Terpentinöls

In dem vorliegenden Fall mußte die chemische Untersuchung zu einer Wiederholung einer Reihe von Versuchen

führen, die schon mit dem „alkalischen" Terpentinöl gemacht waren. Da das Ausgangsmaterial dasselbe war, so gab es keine Veranlassung, wesentliche Änderungen in der Zusammensetzung beim Destillieren mit Dampf in Abwesenheit von Soda zu erwarten. Deshalb wurde ein Teil der Operationen unterlassen. Z. B. hielten wir es für überflüssig, diejenigen typischen Fraktionen, deren physikalische Konstanten mit denen der aus dem „alkalischen" Terpentinöl erhaltenen Fraktionen übereinstimmten, zu analysieren. In der 3. Fraktion, die der 4. Fraktion des „alkalischen" Terpentinöls entspricht und das α-Pinen charakterisiert, wurde nur die Oxydation zu Pinonsäure durchgeführt; letztere wurde durch ihren Schmelzpunkt und durch das Semicarbazon, das gleichfalls den oben angegebenen Schmelzpunkt zeigte, identifiziert.

Tabelle VII

Dispersionskurven für das „Dampf"-Terpentinöl

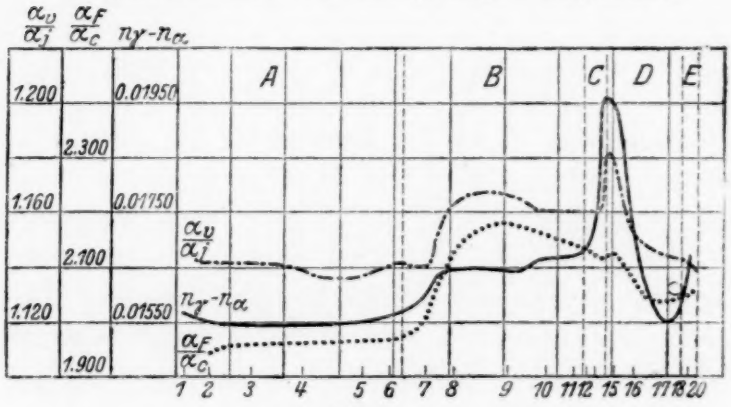


Fig. 5

Zur Identifizierung des Δ^3-Carens wurde die 10. Fraktion gewählt, und da ihre physikalischen Konstanten jenen der 13. Fraktion des „alkalischen" Terpentinöls sehr nahe kamen, beschränkten wir uns auf die Darstellung des Nitrosats, das auch den ihm eigenen Schmelzpunkt zeigte.

Als Terpinolen-Fraktion erscheint beim „Dampf"-Terpentinöl die 14. Fraktion; sie wurde durch Darstellung des Tetrabromids mit dem richtigen Schmelzpunkt identifiziert.

Die Alkohol-Fraktionen, die 16, 17. und 18., wurden nach Zerewitinow untersucht.

0,1234 g der 16. Fraktion: 16,6 ccm CH_4.
0,1192 g der 17. Fraktion: 16,3 ccm CH_4.
0,1247 g der 18. Fraktion: 18,0 ccm CH_4.

Berechnet für $C_{10}H_{17}.OH$:		Gefunden;		
OH	11,04	10,3	10,5	11,0

Die Alkoholnatur war also erwiesen.

Die letzte Fraktion endlich, die Sesquiterpen-Fraktion, gab dasselbe Dihydrochlorid mit dem gleichen Schmelzpunkt, wie die letzte Fraktion des „alkalischen" Terpentinöls.

Zum Schluß ist es uns eine angenehme Pflicht, der Verwaltung der Lehr- und Versuchs-Forstwirtschaften am Leningrader Forstinstitut für die uns bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit erwiesene materielle Unterstützung bestens zu danken.

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Kaiserlichen Universität zu Tokyo

Über das Alkaloid „Coclaurin" von Cocculus laurifolius, D.C.

Von **Heisaburo Kondo** und **Tohoru Kondo**

(Eingegangen am 16. Januar 1930)

Cocculus laurifolius, D.C. ist ein zur Familie der Menipermaceae gehöriger Baum mit abwechselnden, gestielten Blättern.

Die Blätter sind dunkelgrün, unbehaart, elliptisch, an beiden Enden zugespitzt. Aus dem Fuße jedes Blattes entfalten sich drei Hauptnerven.

Die Pflanze ist diöcisch, und findet sich hauptsächlich in Indien, Südchina und Japan.

Die chinesische Droge „Kôshiu-uyaku" ist die getrocknete Wurzel von Cocculus laurifolius, D. C. (Jap. „Kome-gome-jin").

Dr. Greshoff[1]) fand in der Rinde und Blättern dieses Baumes ein Alkaloid, und gab ihm den Namen „Coclaurin".

Wir haben aus Stamm und Blätter genannten Baumes aus dem Bezirke „Kagoshima" ein krystallinisches Alkaloid isoliert. Obwohl das von Greshoff aufgefundene Alkaloid „Coclaurin" nicht analysiert wurde und offenbar unrein war, so haben wir doch den Namen beibehalten und nannten es auch Coclaurin.

Durch das Entgegenkommen der Fabrik „Shionogi & Co., Osaka, Japan" in den Besitz von alkoholischem Extrakt der Pflanzen gesetzt, beschäftigen wir uns seit 1925 mit der Konstitutionsermittlung des Coclaurins und publizierten die Resultate in fünf Abhandlungen im „Journ. of Pharm. Soc. Japan".[2])

---

[1]) I. Verslag van het onderzoek naar de Plantenstoffen van Nederlandsch-Indië, Batavia (1890).

[2]) Journ. of Pharm. Soc. of Japan. **524**, 876—882 (1925); **538**, 1029 bis 1042 (1926); **554**, 324—337 (1928); **562**, 1156—1163, 1163—1166 (1928).

Nachdem wir jetzt zur völligen Klärung der Konstitutionsfrage gekommen sind, wollen wir hier eine zusammenfassende Mitteilung geben.

Das über Hydrochlorid gereinigte Alkaloid bildet farblose, kleine, viereckige Blättchen vom Schmp. 221°. Es hat die empirische Zusammensetzung $C_{17}H_{19}O_3N$. Die Molgröße 285,2 wurde in methylalkoholischer Lösung ebullioscopisch festgestellt. Das Drehungsvermögen zeigt $[\alpha]_D^{21} = +0{,}9°$ (CH_3OH-Lösung). Das Chlorhydrat $C_{17}H_{19}O_3N.HCl$ bildet farblose Nadeln vom Schmp. 264°. Das Alkaloid löst sich in Ätzalkali leicht auf; und eine wäßrige Lösung des Chlorhydrats färbt sich durch Eisenchlorid violett, in der Wärme aber grün. Es zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion, enthält kein N-Methyl, wohl aber ein Methoxyl.

Das Alkaloid reagiert weder mit Semicarbazid, noch mit Hydroxylamin. Nach der Baumann-Schottenschen Methode liefert es eine Tribenzoylverbindung und eine Triacetylverbindung; beide verhalten sich nicht mehr basisch.

Durch Einwirkung von Diazomethan gibt es Trimethylcoclaurin, $C_{17}H_{16}O_3N.(CH_3)_3$.

So kann man die Bestandteile des Moleküls wie folgt auflösen:

$$1\ C_{16}H_{13}\begin{cases} = NH \\ - OCH_3 \\ (- OH)_2 \end{cases}$$

Zinkstaubdestillation des Coclaurins

Destilliert man das Coclaurin mit viel Zinkstaub im Rohr unter Durchleiten von Wasserstoff, so erhält man im wesentlichen vier Substanzen; nämlich: 1. p-Kresol, 2. Monomethylamin, 3. ein primäres Amin, dessen Konstitution noch unaufgeklärt ist und 4. ein Kohlenwasserstoff vom Schmp. 188—189° (unrein); gelbweiße Blättchen; infolge der ganz geringen Ausbeute konnte es leider nicht näher untersucht werden.

Der Hofmannsche Abbau durch erschöpfende Methylierung

Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Coclaurin entsteht Tetramethylcoclaurin-methylsulfat in farblose Nadeln.

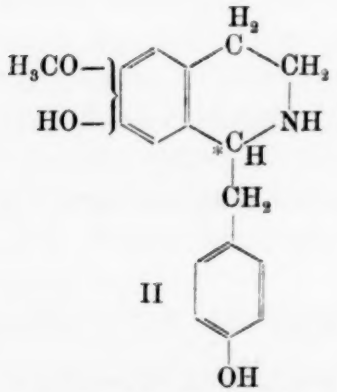
Wird es mit 30facher Menge 15prozent. Kalilauge auf 120 bis 130° erhitzt, so entsteht eine Methinbase, $C_{21}H_{27}O_3N$, farblose Nadeln vom Schmp. 86°.

Wird die Methinbase durch nochmalige Behandlung mit Dimethylsulfat in Methylmethsulfat übergeführt und dann mit 50facher Menge 20prozent. Kalilauge auf 80° erhitzt, so entweicht Trimethylamin und gleichzeitig scheidet sich eine neutrale Substanz $C_{19}H_{20}O_3$ in farblosen Krystallnadeln vom Schmp. 79° ab.

Die Oxydation der Des-N-Substanz

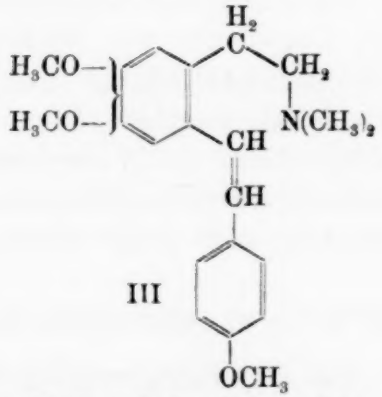
Die Oxydation der Des-N-Substanz $C_{19}H_{20}O_3$ in Acetonlösung mit Kaliumpermanganat führt zu drei verschiedenen Säuren: 1. Anissäure (V), 2. Oxalsäure und 3. eine noch nicht in reiner Form isolierte Substanz in sehr geringer Menge, die wahrscheinlich eine phthalsäureartige Dicarbonsäure (VI) ist: a) Wird die Substanz mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt und nach dem Erkalten alkalisch gemacht, so entsteht eine Rotfärbung. b) Wird die Substanz mit Resorcin analog behandelt, so tritt deutliche Fluorescenz ein.

Die Ergebnisse des so glatt verlaufenen Hofmannschen Abbaues beweist uns, daß im Coclaurin-Mol. ein Tetrahydroisochinolinring vorliegt und mit dem Kresolkern verbunden ist. Da das Coclaurin optisch aktiv ist, so haben wir die Konstitution II für Coclaurin in Erwägung gezogen und dessen Abbaureaktionen schematisch entwickelt, wie folgt:



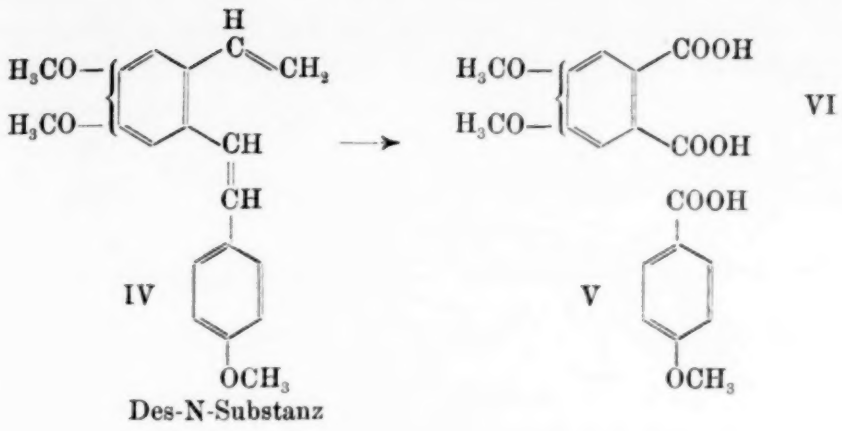
II

* = Asymmetrischer Kohlenstoff



III

Tetramethylcoclaurimethin



Tetramethylcoclaurimethin und dessen Abbau

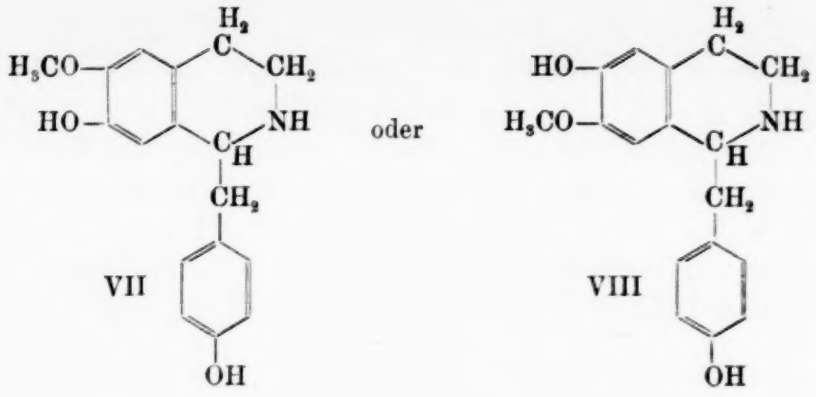
Da wir trotz mehrmaliger Versuche bei Oxydation des Des-N-Trimethylcoclaurins $C_{19}H_{20}O_3$ niemals m-Hemipinsäure isolieren konnten, machten wir nun einen Umweg über Oxydation des Tetramethylcoclaurimethin, der uns zum Ziel führte.

Durch Oxydation des Tetramethylcoclaurimethins (III) in Acetonlösung mittels Kaliumpermanganat erhielten wir unter Verbrauch von 4 Atomen Sauerstoff Anissäure und eine Aminosäure. Die letztere wird in wäßriger Lösung mit Dimethylsulfat geschüttelt, um sie in das Methylmethsulfat überzuführen. Unterwirft man es Hofmannschem Abbau, so wird es in Trimethylamin und in eine in der Literatur bisher nicht verzeichnete Dimethoxy-vinylbenzoesäure, $C_{11}H_{12}O_4$, gespalten. Diese Säure enthält kein Krystallwasser und wird aus Chloroform in farblosen feinen Krystallnadeln vom Schmp. 184° erhalten. Wird diese Säure der katalytischen Reduktion mit Palladium-Tierkohle unterworfen, so werden leicht 2 Atome Wasserstoff absorbiert unter Bildung der 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzoesäure. (Farblose Krystallnadeln vom Schmp. 142—143°). Die synthetische Säure von J. Shinoda[1]) zeigt den Schmp. 142° und eine Mischprobe den Schmp. 142—143°. Mithin steht es fest, daß diese Säure 2 Methoxylgruppen in 3,4-Stellung hat.

Somit darf man für Coclaurin eine der folgenden Konstitutionsformeln in Betracht ziehen:

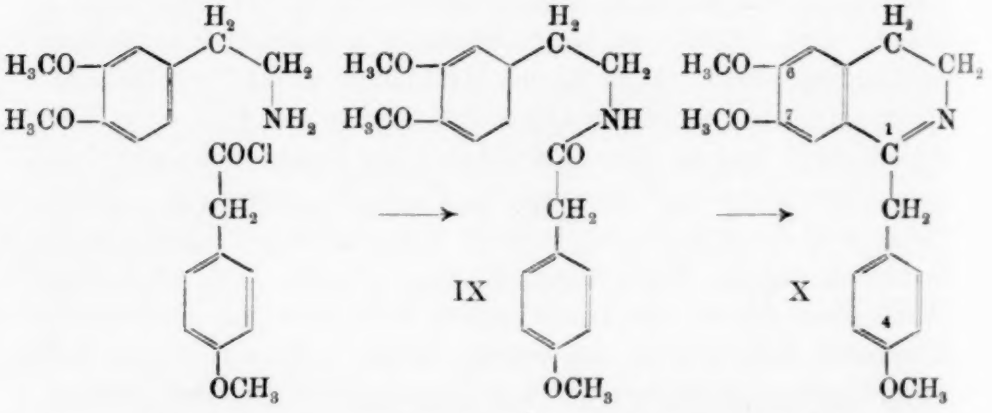
---

[1]) Journ. of Pharm. Soc. of Japan. **548**, 860—863 (1927); Chem. Zentralbl. **1928**, I, 333—334.



Synthese des Tetramethylcoclaurimethins

Durch analoge Reihe von Reaktionen, mittels deren A. Pictet und M. Finkelstein[1]) von 3,4-Dimethoxyphenyläthylamin (Homoveratrylamin) und Homoveratrumsäurechlorid ausgehend, 1-(3′, 4′-Dimethoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolin erzielt hatten, durfte man hoffen, aus Homoveratrylamin und p-Methoxyphenylessigsäurechlorid 1-(4′-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolin zu gewinnen.



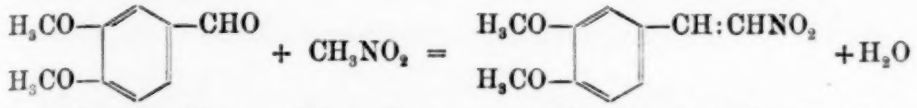
p-Methoxyphenylessigsäure wurde bereits vor längerer Zeit von Cannizzaro[2]) aus Anisaldehyd dargestellt; wir führten sie durch Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid über.

Anders verhält es sich aber mit dem zweiten Ausgangsmaterial, dem Homoveratrylamin. Seine Gewinnung bereitete

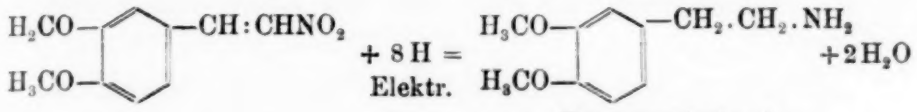
[1]) Ber. **42**, 1979 (1909).

[2]) Cannizzaro und Bertagnini, Ann. Chem. **98**, 189 (1856); Cannizzaro, Ann. Chem. **117**, 243 (1861).

uns ziemlich große Schwierigkeiten. Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen, es aus Vanillinmethyläther darzustellen, führte uns endlich folgender Weg zum Ziel:



Vanillinmethyläther Nitromethan 3,4-Dimethoxy-1²-nitrostyrol[1])



Homoveratrylamin

Das so gewonnene Homoveratrylamin wird mit dem p-Methoxyphenylessigsäurechlorid in alkalischer Lösung zusammengebracht, wobei 4′-Methoxybenzylhomoveratrylamin (IX) als schön krystallisierende Verbindung entsteht. Farblose Krystallnadelbüschel vom Schmp. 123,5°. Das letztere wird alsdann, in Toluol gelöst, mit Phosphoroxychlorid behandelt. Die Wasserabspaltung erfolgt sehr leicht unter Bildung einer Base, 1-(4′-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolin (X).

Bei der katalytischen Reduktion von 1-(4′-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolinchlorhydrat mit Palladium–Tierkohle in der Wärme werden zwei Atome Wasserstoff mit Leichtigkeit aufgenommen. Bei 175° beginnt das Chlorhydrat des 1-(4′-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxytetrahydroisochinolins zu sintern und schmilzt bei 182°. Das Methylmethsulfat bildet farblose Krystallnadeln vom Schmp. 175°.

So ist das racemische Dimethylcoclaurin rein synthetisch dargestellt. Wir kamen noch einen Schritt weiter zur Methylmethinbase; dadurch gelang es uns, dem C_1-Kohlenstoffatom den asymmetrischen Charakter zu nehmen.

Wird das Methylmethsulfat des 1-(4′-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxy-tetrahydro-isochinolins dem Hofmannschen Abbau unterworfen, so entsteht eine Methinbase. Das Chlorhydrat $C_{21}H_{27}O_3N.HCl$ bildet farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 228,5—229°.

---

[1]) Journ. of Pharm. Soc. of Japan **519**, 447 (1925).

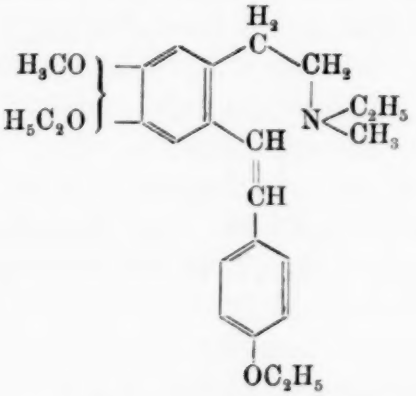
Die Mischprobe dieses Chlorhydrats mit dem aus Tetramethylcoclaurinmethin (Schmp. 228,5–229°) zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

Triäthylcoclaurin und dessen Abbau

Ob die Konstitutionsformel des Coclaurins VII oder VIII ist, ist nun die einzige noch offene Frage. Um sie zu beantworten, unternahmen wir aufs neue den Abbau des Triäthylcoclaurins.

Läßt man auf Coclaurin bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd Bromäthyl einwirken, so erhält man Triäthylcoclaurin. Das Hydrochlorid $C_{23}H_{31}O_3N.HCl$ bildet weiße Krystalle vom Schmp. 162°, das Methylmethsulfat farblose Krystallnadeln (aus Wasser) vom Schmp. 122°.

Die durch Zersetzung des Triäthylcoclaurin-methylmethsulfats mit Ätzalkali erhaltene Methinbase zeigt keine optische Aktivität, wonach ihr die Konstitution XI zukommt.

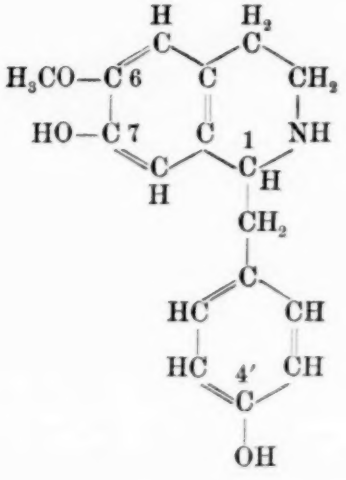


XI

Wird die Base (XI) in acetonisch-wäßriger Lösung mit Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert, so erhält man p-Äthoxybenzoesäure und eine Aminosäure. Durch Zersetzung des Methylmethsulfats dieser Aminosäure mit Kaliumhydroxyd erhält man Äthyldimethylamin und Äthoxy-methoxy-vinylbenzoesäure, $C_{12}H_{14}O_4$ (farblose Krystallnadeln oder Krystallkörner vom Schmp. 165°). Durch katalytische Reduktion unter Anwendung von Palladium–Kohle gelangt man zur Äthoxymethoxy-äthylbenzoesäure, $C_{12}H_{16}O_4$; farblose Prismen vom Schmp. 137,5—138,5°. Die Mischprobe mit synthetisch dar-

gestellter 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoesäure (Schmp. 137,5°) ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Coclaurin muß also als ein Benzyl-tetrahydroisochinolin-alkaloid angesprochen werden, das sich von den im Opium entdeckten Alkaloiden, Papaverin, Laudanin usw., insofern unterscheidet, als es Nor-Stickstoff, freie Phenol- und eine Methoxylgruppe enthält, und dem die folgende Formel eines „4'-Oxybenzyl-6-methoxy-7-oxytetrahydroisochinolins" zukommt:

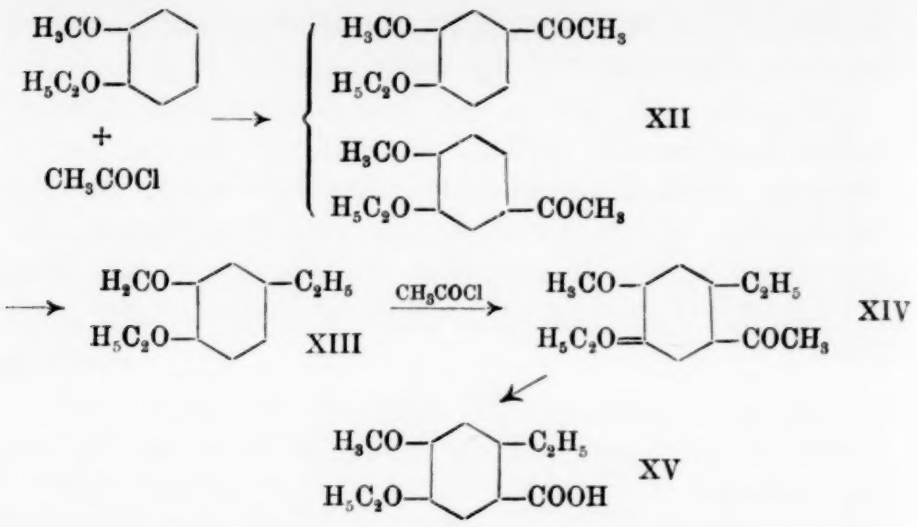


Synthese der 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoesäure

Diese Säure ist bisher nicht beschrieben. Durch Einwirkung von 1 Mol Acetylchlorid auf 1 Mol Guajacoläthyläther werden zwei Acetylderivate erhalten. Da das Produkt vom Schmp. 79° bei der Oxydation 4-Äthoxy-5-methoxy-benzoesäure liefert, so muß es die Konstitution XII besitzen.

Die Substanz (XII) geht durch Reduktion mit Zinkamalgam in 4-Äthoxy-5-methoxy-1-äthylbenzol (XIII) vom $Sdp._5$ 95° über, das durch Friedel-Craftssche Synthese mit Acetylchlorid 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylacetophenon (XIV), Schmp. 50°, liefert. Durch Behandlung desselben mit Natriumhypojodid geht es in 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoesäure (XV über.[1])

[1]) Journ. of Pharm. Soc. of Japan **548**, 860—863 (1927); Chem. Zentralbl. **1928**, I, 333—334.



3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoesäure (XV): Farbloses Krystallpulver; Schmp. 137,5°. Die Mischprobe dieses Produktes mit dem Abbauprodukte des Triäthylcoclaurins vom Schmp. 137,5—138,5° zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Beschreibung der Versuche

1. Verarbeitung des Rohmaterials auf Coclaurin

Das Material für unsere Untersuchungen ist uns als Alkoholextrakt von Shionogi & Co., Osaka, Japan, in liebenswürdiger Weise kostenlos geliefert worden, wofür wir der genannten Firma zu großem Dank verpflichtet sind.

Ungefähr 15 kg von Cocculus laurifolius, D.C., wurden dreimal mit der fünffachen Menge 90 prozent. Alkohols 24 Stdn. lang digeriert. Die gesamten Alkoholauszüge wurden bis zur Extraktdicke eingedampft. Der Extrakt wurde dann mit 5 prozent. Schwefelsäure mehrmals ausgezogen; die erhaltene Lösung wurde mit Natriumcarbonat stark alkalisch gemacht und mit Äther in der Wärme extrahiert. Wurde die ätherische Lösung mit konz. Salzsäure behandelt, so entstand eine krystallinische Masse, die mit Chloroform gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde: Die Substanz bildet farblose Krystallnadeln vom Schmp. 264°. Die Ausbeute beträgt 12 g.

2. Coclaurin

Die aus dem Hydrochlorid gewonnene freie Base schied sich aus Äther oder Methylalkohol in Krystallen aus. Das Alkaloid bildet farblose, viereckige Blättchen vom Schmp. 221°. Es ist unlöslich in Benzol, Toluol und Petroläther, schwer löslich in Chloroform, Äther, kaltem Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Essigester und Äthylformiat, reichlich in heißem Alkohol und Aceton.

$[\alpha]_D^{21} = +0{,}90°$; $\alpha_D^{21} = +0{,}01°$ (1 dm-Rohr, 0,1115 g in 10 ccm CH_3OH).

0,1639 g gaben 0,4311 g CO_2 und 0,0995 g H_2O.
0,0995 g „ 4,2 ccm N bei 14° und 756,8 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
C	71,6	71,7 %
H	6,7	6,8 „
N	4,9	4,9 „

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Siedemethode; CH_3OH (K = 11,5) als Lösungsmittel:

0,3153 g Substanz: Vol. = 25 ccm, Sdp.-Exalt. = 0,05°.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
M	285,2	290

3. Salz des Coclaurins

Coclaurinchlorhydrat; farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 264°.

0,1370 g gaben 0,0608 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_3N.HCl$:		Gefunden:
Cl	11,0	11,0 %

4. Nachweis einzelner Atomgruppen

a) Das Alkaloid zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion und enthält kein N-Methyl (nach Zeisel).

b) Das Alkaloid löst sich in Ätzalkali leicht auf, und eine wäßrige Lösung des Chlorhydrats färbt sich durch Eisenchlorid in der Kälte violett, in der Hitze grün; dagegen wird in alkoholischer Lösung keine Färbung hervorgerufen (Phenolbase).

c) Bestimmung von Methoxylgruppe.

0,2681 g gaben 0,2208 g AgJ (nach Zeisel).

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N.OCH_3$:		Gefunden:
OCH_3	10,9	10,9 %

d) Benzoylierungsversuche.

0,5 g Coclaurin wurden in 21 g 10 prozent. Kalilauge gelöst und in kleinen Portionen unter jedesmaligem Schütteln bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs 3,7 g Benzoylchlorid zugesetzt, wobei sich eine feste, kaum gefärbte Masse abscheidet. Nun wurde abfiltriert und das Produkt mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit durchgeschüttelt. Zur Reinigung wurde das Produkt aus Amylalkohol und Aceton mehrmals umkrystallisiert; farblose Nädelchen, Schmp. 207°. Tribenzoylcoclaurin löst sich ziemlich schwer in Äther und Alkohol, leicht in Aceton, Essigester und Benzol beim Erwärmen, ziemlich leicht in kaltem Chloroform, nicht in Alkali.

0,1010 g gaben 0,2830 g CO_2 und 0,0499 g H_2O.
0,1200 g „ 2,8 ccm N bei 26° und 762,6 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3N.(C_6H_5CO)_3$:		Gefunden:
C	76,4	76,4 %
H	5,2	5,5 „
N	2,4	2,6 „

e) Acetylierungsversuche.

0,4 g Coclaurin wurden in 16,5 g 20 prozent. Kalilauge gelöst und die Lösung unter beständigem Schütteln und Kühlen mit 4,3 g Essigsäureanhydrid versetzt, wobei sich eine feste, farblose Masse abscheidet. Nach der Reinigung durch Aufstreichen auf eine Tonplatte und Umkrystallisieren aus Amylalkohol wurde Triacetylcoclaurin in Form weißer Blättchen vom Schmp. 174,5° erhalten. Es ist in Alkali nicht mehr löslich. Es ist in Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol beim Erwärmen reichlich, in Chloroform, Essigester und Aceton leicht, in Äther schwer löslich.

0,1245 g gaben 0,3071 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.
0,1105 g „ 3,6 ccm N bei 26° und 762 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3N.(CH_3CO)_3$:		Gefunden:
C	67,1	67,2 %
H	6,1	6,3 „
N	3,4	3,6 „

Sowohl Tribenzoyl- wie auch Triacetyl-coclaurin verhalten sich gegen Säuren nicht mehr basisch.

f) Methylierungsversuche.

1,35 g Coclaurin wurden in 20 ccm reinem Methylalkohol suspendiert und eine konz. ätherische Diazomethanlösung, die aus 12 ccm Nitrosomethylurethan bereitet war, hinzugesetzt. Nach zweitägigem Stehen wurden Äther und Methylalkohol abgedampft. Der erhaltene Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung mehrmals mit Äther gewaschen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand aus absolutem Alkohol (mit Tierkohle) umkrystallisiert; Ausbeute 1,13 g. Trimethylcoclaurin bildet farblose, lange Krystallnadeln; Schmp. 202—203°. Es löst sich in kaltem Chloroform und siedendem Alkohol, wenig in Äther, leicht in Methylalkohol beim Erwärmen.

0,0795 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,2139 g CO_2 u. 0,0550 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3N.(CH_3)_3$:		Gefunden:
C	73,4	73,4 %
H	7,6	7,7 „

Platindoppelsalz. Trimethylcoclaurin wurde mit Salzsäure neutralisiert und der Überschuß an Säure durch Stehenlassen im Vakuumexsiccator über festem Ätzkali entfernt. Das so erhaltene weiße, krystallinische Salz wurde in wenig Wasser gelöst und Platinchloridlösung zugegeben, worauf die Mischung auf ein kleines Volumen eingedampft wurde. Nach dem Abkühlen der Lösung wurden die abgeschiedenen Krystalle abfiltriert und zuerst aus absolutem Alkohol, dann aus Amylalkohol und Chloroform umkrystallisiert. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet. Schmelzpunkt der trockenen Substanz 202°.

0,1002 g gaben 0,0183 g Pt.

Berechnet für $(C_{20}H_{25}O_3N)_2.2HCl.PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	18,3	18,3 %

Pikrat. Die freie Base wurde in Äther gelöst und mit Pikrinsäure versetzt. Gelbes Krystallpulver aus Alkohol; Schmp. 168°.

0,1185 g gaben 0,2441 g CO_2 und 0,0523 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{25}O_3N.C_6H_3O_7N_3$:		Gefunden:
C	56,1	56,2 %
H	5,1	4,9 „

5. Zinkstaubdestillation des Coclaurins

25 g Coclaurin wurden mit 325 g Zinkstaub innig verrieben und in 5 Portionen in einem Verbrennungsrohr unter stetigem Durchleiten von Wasserstoff erhitzt, indem man langsam von einer Seite nach der anderen mit den Flammen fortschritt; dabei ging ein farbloses, allmählich dunkler werdendes Öl (A) unter Entwicklung einer bedeutenden Menge von Gasen über, welch letztere mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurden (B).

Ein Kohlenwasserstoff. Bei gut gelungener Operation sammelte sich im vorderen Teile des Rohres ein dicker, bald erstarrender Tropfen, der zum Teil in die Vorlage überging. Der in Äther lösliche Teil der festen Masse wurde durch Sublimation und mehrfache Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 188—189° (Krystall C). Die Substanz bildet gelbweiße Blättchen, und zeigt in Alkohol eine schwache blaue Fluorescenz.

Das Destillat A wurde mit Äther versetzt, die ätherische Schicht zuerst mit Salzsäure (D), danach mit Kalilauge (E) mehrmals gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand durch Sublimation und Krystallisation aus Alkohol gereinigt und in Form gelblicher Krystalle vom Schmp. 182—183° erhalten. Die Mischprobe dieses Produktes mit dem Krystall C zeigte fast keine Schmelzpunktsdepression, indem das Gemisch bei etwa 185° schmolz. Infolge der ganz geringen Ausbeute konnten wir die Substanz leider nicht näher untersuchen.

Ein Amin (I). Die Salzsäurelösung D wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und ein Teil davon in ein Golddoppelsalz verwandelt, das feine, gelbe, nadelförmige Krystalle (aus Wasser) bildete. Bei schnellem Erhitzen schmilzt das Doppelsalz bei 202° unter Zersetzung (der Zersetzungspunkt ist schwankend mit der Geschwindigkeit des Erhitzens).

0,0653 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,0286 g Au. Gef. 43,8% Au.

Platindoppelsalz. Oranges Krystallpulver (aus Wasser). Schmp. 205—206° unter Zersetzung.

p-Kresol. Die alkalische Lösung (E) wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, die dabei ausgeschiedenen Öl-

tröpfchen mit Wasserdampf überdestilliert und das Destillat mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde ein farbloses, stark nach Kresol riechendes Öl erhalten. Das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Produkt stellt ein farbloses Krystall dar, das bei 33° schmilzt. Die wäßrige Lösung gibt, mit Eisenchlorid, eine blaue Färbung.

Da es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um eins der Kresole handelte, deren Benzoylverbindungen durch gute Krystallisationsfähigkeit und scharfen Schmelzpunkt ausgezeichnet sind, so versuchten wir deren Darstellung.

Die Substanz wurde mit überschüssiger 10 prozent. Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Das Benzoat wurde sodann dem Gemisch durch Schütteln mit Äther entzogen und die Ätherlösung einige Male mit Ammoniakflüssigkeit durchgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz hat den Schmp. 70—71° und zeigte in der Mischprobe mit dem p-Kresolbenzoat (Schmp. 70—71°) keine Depression. Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,0730 g gaben 0,2116 g CO_2 und 0,0380 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	79,3	79,1 %
H	5,6	5,8 „

Methylamin und Ammoniak. Der Inhalt der Salzsäurevorlage (B) gab nach dem Abdampfen eine krystallinische Masse. Sie wurde durch Auskochen mit absolutem Alkohol in löslichen (F) und in unlöslichen Anteil (G) getrennt.

Die alkoholische Lösung (F) wurde vom Alkohol befreit, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Natronlauge alkalisch gemacht, dann auf dem Wasserbad destilliert. Das Destillat wurde in einer Salzsäurevorlage aufgenommen und nach dem Eindampfen in das Platindoppelsalz übergeführt. Gelbe hexagonale Tafeln aus Wasser vom Zersetzungsp. 224,5°; schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Äther.

0,0802 g gaben 0,0330 g Pt.

Berechnet für $(CH_3NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	41,4	41,2 %

Golddoppelsalz; hellgelbe Nadeln (aus Wasser); in Wasser leicht, in Alkohol nur schwer löslich; Schmp. 233°.

Chlorhydrat. Das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Produkt stellt farblose Blättchen dar, die bei 225 bis 226° schmelzen. Unlöslich in Äther und Chloroform.

Das in absolutem Alkohol unlösliche Chlorid (G, NH_4Cl) wurde nun in Wasser gelöst und als Platindoppelsalz identifiziert.

0,1223 g gaben 0,0536 g Pt.

Berechnet für $(NH_4Cl)_2 . PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	44,0	43,9 %

6. Hofmannscher Abbau durch erschöpfende Methylierung

a) Darstellung des Tetramethylcoclaurinmethsulfates

5 g Coclaurin wurden in einer enghalsigen Glasstöpselflasche in 55 g 10 prozent. Kalilauge gelöst, und in kleinen Portionen unter jedesmaligem Schütteln 13,5 g Dimethylsulfat zugesetzt. Zur Vollendung der Reaktion und zur Zerstörung von etwa noch vorhandenem Dimethylsulfat wurde zwei Stunden lang unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbad erwärmt. Die erhaltene klare Flüssigkeit wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, abfiltriert und mit Chloroform geschüttelt. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms verbleibende Rückstand bildete, aus Essigester umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 175°; löslich in Wasser, Chloroform, heißem Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther. Die Ausbeute beträgt 7 g.

b) Darstellung des Tetramethylcoclaurimethins aus Tetramethylcoclaurinmethsulfat

Um zu sehen, ob sich diese Verbindung nach A. W. Hofmann aufspalten ließe, kochten wir 3 g Tetramethylcoclaurinmethsulfat in 45 ccm Wasser mit 45 g 30 prozent. Kalilauge etwa eine Stunde. Dabei schieden sich dunkle Flocken ab, die sich zusammenballten und als eine dicke Ölschicht obenauf schwammen, sie ließ sich größtenteils in Äther aufnehmen. Der ätherische Auszug wurde über das Chlorhydrat gereinigt; Ausbeute an Chlorhydrat 1,5 g.

Freie Base. Das im Vakuum über Ätzkali getrocknete Produkt stellt farblose Nadeln dar, die bei 82° schmelzen; farblose Krystallnadeln aus Alkohol vom Schmp. 86°. Leicht löslich in Äther, Methylalkohol, Chloroform, löslich in Äthylalkohol, Aceton, Benzol, Toluol, aber schwer in Petroläther.

$\alpha_D^{17} = \pm 0°$ (1 dm-Rohr, 0,2700 g in 10 ccm Methylalkohol).

Chlorhydrat. In eine getrocknete Ätherlösung des Amins wurde getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet; dünne, lange seidenartige Krystalle vom Schmp. 228,5—229°.

$\alpha_D^{15} = \pm 0°$ (1 dm-Rohr, 0,2276 g in 10 ccm Wasser).

0,1060 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,0402 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{27}O_3N.HCl$:		Gefunden:
Cl	9,4	9,4 %

Goldchlorid wird sofort reduziert.

Platindoppelsalz. Es wurde dargestellt durch Zufügen von Platinchloridlösung in geringem Überschuß zu der Salzsäurelösung der Base; orange Krystallpulver vom Schmp. 202° unter Zersetzung.

0,0928 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,0166 g Pt.

Berechnet für $(C_{21}H_{27}O_3N)_2.2HCl.PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	17,9	17,9 %

c) Abbau des Tetramethylcoclaurinmethinmethylmethsulfats

1 g Tetramethylcoclaurinmethin in 25 g Wasser wurde mit 0,7 g Dimethylschwefelsäure versetzt und das Gemisch längere Zeit geschüttelt; darauf wurden 25 g 40prozent. Kalilauge hinzugesetzt. Das Gemisch wurde 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten wiederholt mit Äther kräftig durchgeschüttelt (A).

Während der Erwärmung entwich eine bedeutende Menge Gas, das in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde (B).

Die Ätherlösung (A) wurde mit Natriumsulfat entwässert, dann mit 1 ccm Alkohol versetzt und bis auf ein geringes Volumen eingedampft; dabei schieden sich bei 79° schmelzende Krystallnadeln ab. Die Ausbeute beträgt 0,7 g. Das Produkt ist rein genug und bedurfte keiner weiteren Umkrystallisation.

Es ist fast unlöslich in Wasser, in Äthyl-, Methylalkohol und Petroläther in der Wärme leicht löslich, in Äther leicht löslich.

0,0877 g (im Vakuum getrocknet) gaben 0,2471 g CO_2 u. 0,0511 g H_2O.
0,0835 g gaben 0,1991 g AgJ (nach Zeisel).

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_3$:		Gefunden:
C	77,0	76,8 %
H	6,7	6,5 „
$3\,HCH_3$	31,4	31,5 „

Die saure Flüssigkeit (B) wurde bis auf ein kleines Volum eingedampft und ein Teil derselben in Golddoppelsalz verwandelt; goldgelbe, monoklin-prismatische Krystalle, die zu federfahnenartigen Aggregaten zusammengelagert sind. Zersetzungspunkt 245°.

0,0874 g gaben 0,0431 g Au.

Berechnet für $(CH_3)_3N.HCl.AuCl_3$:		Gefunden:
Au	49,4	49,3 %

Das Chlorhydrat bildet farblose hygroskopische Krystalle.

7. Die Oxydation des stickstofffreien Körpers

1 g der Des-N-Substanz $C_{19}H_{20}O_3$ wurde in 100 g Aceton gelöst, mit einer Kältemischung abgekühlt und mit 100 ccm 2 prozent. Kaliumpermanganatlösung in kleinen Portionen unter beständigem Rühren versetzt, wobei jedesmal die völlige Entfärbung der Lösung abgewartet wurde.

Der im Reaktionsgemisch ausgeschiedene Braunstein wurde auf einem Filter gesammelt; der Niederschlag wurde zuerst mit verdünnter Kalilauge, dann mit Aceton ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden vom Aceton befreit und mit Äther ausgewaschen (A). Den Rückstand zieht man nach dem Ansäuern wieder mit Äther aus, die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, mit Tierkohle entfärbt und auf ein kleines Volumen eingeengt. Dabei krystallisierten die Säuren in kleinen Nadeln aus, die durch Auskochen mit Chloroform in einem löslichen (B) und in einem unlöslichen Anteil (C) getrennt wurden.

Die chloroformische Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft; die erhaltene Säure bildet, aus Chloroform umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 183—184°. Die

Mischprobe dieser Säure mit Anissäure, Schmp. 183—184°, zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

0,0937 g gaben 0,2177 g CO_2 und 0,0456 g H_2O.
0,0820 g „ 0,1262 g AgJ (nach Zeisel).

Berechnet für $C_8H_8O_3$:		Gefunden:
C	63,2	63,4 %
H	5,2	5,4 „
OCH_3	20,4	20,4 „

Der in Chloroform unlösliche Anteil (C) wurde in wenig Wasser aufgenommen, und die Lösung mit Phenylhydrazin versetzt, wobei sich farblose Krystalle abschieden, die mit Wasser gut gewaschen, einen Schmp. 184° zeigte. Die Mischprobe dieses Produktes mit dem Phenylhydrazinsalz von Oxalsäure, Schmp. 184°, zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Das Filtrat von Phenylhydrazinsalz der Oxalsäure wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Äther gewaschen und nach Ansäuern der Lösung wurde wieder mit Äther erschöpft. Der Ätherauszug zeigt mit Phenol und Schwefelsäure eine Phenolphtaleinreaktion und mit Resorcin eine Fluoresceinreaktion. Wegen der ganz geringen Ausbeute ist die Substanz nicht näher untersucht.

Die ätherische Lösung (A) gab nach dem Eindampfen eine krystallinische Masse. Die Oxydation dieser Substanz mit Kaliumpermanganat führte zu drei verschiedenen Säuren: 1. Anissäure, 2. Oxalsäure und 3. eine noch nicht in reiner Form isolierte Substanz, die wahrscheinlich eine phthalsäureartige Dicarbonsäure ist.

8. Die Oxydation des Tetramethylcoclaurinmethins

1 g Tetramethylcoclaurinmethinchlorhydrat wurde in 50 ccm Wasser unter Zugabe von 100 ccm Aceton gelöst. Hierauf wurde 235 ccm 0,5 prozent. Kaliumpermanganatlösung (entspr. 4,2 Sauerstoffatomen) in kleinen Portionen unter beständigem Rühren bei −5—0° zugesetzt. Dann wurde der ausgeschiedene Braunstein durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung gebracht und diese mit Äther erschöpft.

Die vereinigten Extrakte wogen nach dem Abdestillieren des Äthers 0,4 g. Zur Reinigung wurden sie nach Lösen in

verd. Natronlauge mit Äther ausgewaschen und die wäßrige Lösung nach dem Ansäuern wieder mit Äther extrahiert.

Die so erhaltene Säure wurde aus Chloroform krystallisiert; bei 183—184° schmelzende Krystallnadeln. Ausbeute 0,3 g. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischer Anissäure (Schmp. 183—184°) blieb unverändert.

Die wäßrige Schicht wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, filtriert, im Vakuum bis auf etwa 50 ccm eingedampft, und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Die Lösung, die die Dimethylaminoalphylsäure enthalten muß, konnte direkt zur Darstellung des folgenden Methylmethsulfat verwendet werden.

9. Abbau der Aminosäure zum stickstofffreien Körper

Die wäßrige Lösung der Aminosäure wurde mit 5 ccm Dimethylsulfat 1 Stunde lang kräftig durchgeschüttelt, dann mit 25 g Ätzalkali versetzt und 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt.

Während dieser Operation entwich eine bedeutende Menge Gas, das von verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde (A).

Die alkalische Lösung wurde mit Wasser auf 500 ccm verdünnt, mit Salzsäure neutralisiert, mit Chloroform extrahiert und der Chloroformauszug zur Krystallisation eingedampft. Die Substanz bildet farblose Krystallnadeln vom Schmp. 184°. Sie löst sich in Chloroform, leicht in warmem Äther und Aceton.

0,0597 g gaben 0,1388 g CO_2 und 0,0309 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$ (Dimethoxy-vinylbenzoesäure)		Gefunden:
C	63,5	63,4 %
H	5,8	5,8 „

Die salzsaure Flüssigkeit (A) wurde eingedampft und ein Teil davon in das Golddoppelsalz übergeführt. Goldgelbe, monoklinprismatische Krystalle (aus Wasser), die zu federfahnenartigen Aggregaten zusammengelagert sind. Bei schnellem Erhitzen schmilzt das Doppelsalz bei 245° unter vollständiger Zersetzung.

0,0832 g gaben 0,0413 g Au.

Berechnet für $(CH_3)_3N.HCl.AuCl_3$:		Gefunden:
Au	49,4	49,6 %

10. Katalytische Reduktion der Dimethoxy-vinyl-benzoesäure

Eine Lösung von 0,2 g Dimethoxy-vinyl-benzoesäure in 20 ccm Aceton wurde unter Zusatz von 10 ccm einer 0,1 prozent. Palladiumchlorürlösung und einer geringen Menge aktiver Kohle in der Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, wobei etwa 20 ccm Wasserstoff (etwa 2 Mol) innerhalb 15 Min. absorbiert wurden.

Nach beendigter Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert und das Aceton aus dem Filtrat unter vermindertem Druck abdestilliert; es blieben farblose Krystalle zurück, die einmal aus Wasser umkrystallisiert wurden. Ausbeute 0,14 g. Die Substanz bildet farblose Krystallnadeln vom Schmp. 142 bis 143°; schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, Äther und Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Aceton. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzoesäure (Schmp. 142°) lag bei 142—143°.

0,0690 g gaben 0,1587 g CO_2 und 0,0421 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	62,8	62,7 %
H	6,7	6,8 „

11. Synthese des Tetramethylcoclaurinmethins

p-Methoxyphenylessigsäurechlorid

4,55 g p-Methoxyphenylessigsäure wurden in 25 ccm trocknem Chloroform gelöst und in einem Destillierkolben mit 5,7 g Phosphorpentachlorid versetzt. Die Reaktion erfolgte schon in der Kälte. Wir begnügten uns für die folgenden Operationen damit, von dem Reaktionsgemisch Chloroform und Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade abzudestillieren und verwendeten das zurückbleibende Chlorid ohne weitere Reinigung.

3,4-Dimethoxy-1²-nitrostyrol

Eine Lösung aus 25 g Vanillinmethyläther, 9,2 g Nitromethan und 60 g Alkohol wurden mit einer Lösung von 14 g Ätzkali in 30 g Methylalkohol unter Eiskühlung versetzt und nach einer halben Stunde in verdünnte Salzsäure gegossen. Die Ausbeute an roher Substanz beträgt 25 g.

Die Substanz bildet gelbe Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 142°.

Homoveratrylamin

Die Reduktion des oben genannten Nitrostyrols geschah elektrolytisch mit Elektroden aus Bleiplatten nebst Ton-diaphragma. Zunächst wurde der Anodenraum mit 20 prozent. Schwefelsäure beschickt und in den Kathodenraum eine Mischung von 100 ccm 5 prozent. Salzsäure und 20 ccm Alkohol gegeben. Dann wurde auf 65° erwärmt, der Rührer im Kathodenraum in Gang gebracht und der Strom eingeschaltet, wobei N.D. auf 5 Amp. (etwa 12 Volt) reguliert wurde. Dann trug man die alkoholische Lösung von 5 g 3,4-Dimethoxy-1²-nitrostyrol portionsweise ein. Man bedurfte etwa 2,5—3 Stunden, um die Reduktion zu vollenden.

Nun wurde die Kathodenflüssigkeit mit Äther ausgewaschen, auf ein kleines Volum eingedampft und nach starkem Alkalisieren mit Natronlauge die ausgeschiedene Base ausgeäthert. Die Ausbeute an freiem Amin beträgt 3—3,5 g.

Platindoppelsalz. Zersetzungsp. 196°. [Vgl. Ber. **24**, 1986 (1906)].

4′-Methoxybenzylhomoveratrylamin

4,5 g Homoveratrylamin wurden mit 30 ccm 10 prozent. Kalilauge versetzt und mit 5 g des oben beschriebenen p-Methoxyphenylessigsäurechlorids längere Zeit unter Eiskühlung kräftig durchgeschüttelt. Das sich anfangs ölig abscheidende Reaktionsprodukt verwandelte sich allmählich in eine feste, weiße Masse. Es wurde filtriert, mit Äther gewaschen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute beträgt 6,5 g. Es bildet farblose Büscheln aus Krystallnadeln vom Schmp. 123,5°; unlöslich in Äther, leicht löslich in Chloroform, in Alkohol und Benzol, leicht in der Wärme, in der Kälte aber nur wenig löslich.

0,0976 g gaben 0,2469 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{23}O_4N$:		Gefunden:
C	69,3	69,0 %
H	7,0	6,9 „

1-(4′-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolin

Chlorhydrat. 3 g 4′-Methoxybenzylhomoveratrylamin wurden in 15 g Toluol gelöst und die Lösung eine Stunde

lang auf dem Sandbade mit 10 g Phosphoroxychlorid gekocht. Nach dem Erkalten wurde die erhaltene Lösung mit Petroläther versetzt, wobei sich die gebildete Base als Chlorhydrat am Boden des Gefäßes abscheidet. Nach gründlichem Waschen mit Petroläther wurde das Chlorhydrat aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2,7 g. Es bildet farblose Krystallnadeln. Zur Analyse wurde die Substanz bei 85° getrocknet.

0,0938 g gaben 0,0365 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_3N.HCl.H_2O$:		Gefunden:
Cl	9,7	9,6 %

Um 160° verliert sie Krystallwasser und schmilzt bei 190—191°.

0,0925 g (bei 80° getrocknet) verloren bei 110° 0,0047 g.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_3N.HCl.H_2O$:		Gefunden:
H_2O	4,9	5,1 %

Freies Amin. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit Natronlauge scheidet sich die freie Base als schweres Öl aus, das in Äther aufgenommen wurde. Beim Eindampfen der mit festem Kali getrockneten ätherischen Lösung blieb die Base wieder ölig zurück.

Pikrat. Das Pikrat erhält man als gelben Niederschlag durch Fällen einer Lösung des Chlorhydrats mit pikrinsaurem Natrium. Aus Alkohol krystallisiert es in gelbem, krystallinischem Pulver aus vom Schmp. 177°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Chloroform, in Alkohol in der Wärme leicht löslich, in der Kälte aber nur wenig löslich.

0,0963 g gaben 0,1963 g CO_2 und 0,0396 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_3N.C_6H_3O_7N_3$:		Gefunden:
C	55,5	55,6 %
H	4,5	4,6 „

Jodmethylat. Das Chlorhydrat wurde in bekannter Weise zunächst in das Methylmethsulfat übergeführt, das letztere wurde in Wasser gelöst und mit Jodkalium versetzt; dabei schieden sich reichlich farblose Krystalle aus, die nach dem Abspülen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert wurden; farblose Prismen vom Schmp. 224°. Für die Analyse wurde es im Exsiccator bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,0839 g gaben 0,0438 g AgJ (nach Carius).

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_3N.CH_3J$:		Gefunden:
J	28,0	28,2 %

1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxytetrahydroisochinolin

1 g 1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolinchlorhydrat wurde in 200 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 50 ccm einer 0,1 prozent. Palladiumchlorürlösung und einer geringen Menge aktiver Kohle in der Wasserstoffatmosphäre in der Wärme geschüttelt, wobei etwa 60 ccm Wasserstoff absorbiert wurden.

Die Flüssigkeit wurde dann vom Katalysator abfiltriert, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Alkohol versetzt und mit konz. Salzsäure neutralisiert, wobei sich ein flockiges, weißes Chlorhydrat abschied. Ausbeute 0,7 g. Bei 175° beginnt das Chlorhydrat zu sintern und schmilzt bei 182°. Es zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

N-Methyl-1-(4'-methoxybenzyl)-6,7-dimethoxytetrahydroisochinolinmethylmethsulfat

0,5 g der im vorstehenden beschriebenen Verbindung wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit 0,5 g Natriumhydroxyd und 2 g Dimethylsulfat versetzt und $1^1/_2$ Stunden lang kräftig geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde dann mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit Äther ausgewaschen und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformschicht wurde mit Natriumsulfat entwässert, unter Zusatz von 1 ccm Alkohol auf ein kleines Volumen eingedampft. Die so erhaltene Verbindung war nahezu rein und wurde durch einmaliges Umkrystallisieren aus Essigester und absolutem Alkohol (10 : 1) völlig gereinigt. Farblose Krystallnadeln vom Schmp. 175°. Ausbeute etwa 0,4 g.

Golddoppelsalz des Chlormethylats. Es wurde dargestellt durch Zufügen von Goldchloridlösung in geringem Überschuß zu der wäßrigen Salzsäurelösung des Methylmethsulfats. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Zersetzungsp. 174°.

0,0964 g gaben 0,0278 g Au.

Berechnet für $C_{20}H_{25}O_3N.CH_3Cl.AuCl_3$:		Gefunden:
Au	28,9	28,8 %

Abbau des N-Methyl-1-(4'-methoxybenzyl)-6,7-dimethoxytetrahydroisochinolinmethylmethsulfats

0,3 g Methylmethsulfat wurden mit 3 ccm 30 prozent. Kalilauge eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; dabei fiel ein schweres Öl zu Boden, das in Äther aufgenommen wurde. Aus der getrockneten Ätherlösung wurde durch trockenen Chlorwasserstoff das Chlorhydrat in farblosen Krystallnadeln abgeschieden. Das Chlorhydrat zeigte den Schmp. 228,5—229°, und zeigte in einer Mischprobe mit dem Tetramethylcoclaurimethinchlorhydrat (Schmp. 228,5—229°) keine Depression.

0,0796 g gaben 0,0300 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{27}O_3N.HCl$:		Gefunden:
Cl	9,4	9,3 %

12. Triäthylcoclaurin

6 g Coclaurin wurden in 32 ccm 25 prozent. Kalilauge gelöst und die Lösung unter vermindertem Druck in Wasserstoffatmosphäre auf dem Wasserbade verdampft. Das so erhaltene trockene Kaliumsalz wurde in einem Kolben mit 10 ccm absolutem Alkohol übergossen und mit 20 g Bromäthyl 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dann wurde die Flüssigkeit unter vermindertem Druck unter Einleiten von Wasserstoff eingedampft und mit Äther geschüttelt. Das gebildete Äthylderivat, das nach Waschen der Ätherschicht mit Wasser und dem Abdestillieren des Äthers über das Chlorhydrat gereinigt war, wurde mit Natronlauge freigemacht und mit Äther geschüttelt. Beim Eindampfen der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung blieb die Base stets als Öl zurück, das in keiner Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die Ausbeute beträgt etwa 6 g.

Triäthylcoclaurinchlorhydrat. Aus einer getrockneten Ätherlösung der Base wurde durch trockenen Chlorwasserstoff das Salz als ein flockiger, weißer Niederschlag erhalten; Schmp. 162°.

$[\alpha]_D^{29} = +0{,}66°$; $\alpha_D = +0{,}01°$ (0,1510 g Subst. in 10 ccm Wasser gelöst, l = 1 dm, t = 29°).

0,1720 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,0623 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{31}O_3N.HCl$:		Gefunden:
Cl	8,74	8,95 %

Platindoppelsalz. Gelbe kleine Nadeln aus Wasser. Schmp. 130—131°, zersetzt sich von 147° an.

0,2407 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,0405 g Pt.

Berechnet für $(C_{23}H_{31}O_3N)_2.2HCl.PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	17,0	16,8 %

Methylmethsulfat. Zur Darstellung wurden 4 g Chlorhydrat in 30 ccm Wasser gelöst, mit Natronlauge neutralisiert und mit 10 ccm Dimethylsulfat etwa eine Stunde lang kräftig durchgeschüttelt. Die Verbindung bildet farblose Krystallnadeln aus Wasser, die bei 122° schmelzen. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Platindoppelsalz des Chlormethylats. Es wurde dargestellt durch Zusetzen von Platinchloridlösung in geringem Überschuß zu der wäßrigen salzsauren Lösung des Methylmethsulfats. Gelber kryst. Niederschlag, der bei 175° schmilzt.

0,1063 g (bei 60—70° im Vakuum getrocknet) gaben 0,0173 g Pt.

Berechnet für $(C_{23}H_{31}O_3N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	16,6	16,3 %

13. Darstellung des Triäthyl-methylcoclaurimethins aus Triäthylcoclaurinmethylmethsulfat

4 g Triäthylcoclaurinmethylmethsulfat wurden mit 40 g 30 prozent. Kalilauge 2—3 Stunden lang auf dem Sandbade gekocht. Die erhaltene ölige Base wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, die Lösung mit Äther mehrmals gewaschen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann mit Essigester extrahiert. Beim Eindampfen der mit Natriumsulfat getrockneten essigätherischen Lösung blieb die Base ölig zurück. Die Ausbeute beträgt etwa 3 g.

Die Substanz löst sich in verdünnter Salzsäure nicht, wohl aber in verdünnter Schwefelsäure leicht auf.

$\alpha_D^{28} = \pm 0°$ (1 dm-Rohr, 0,2391 g in 10 ccm absolutem Alkohol).

Die so gewonnene Methinbase wurde sofort weiter verarbeitet, ohne analysiert zu sein.

14. Die Oxydation des Triäthyl-methylcoclaurimethins

1 g Triäthyl-methylcoclaurimethin wurde in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit so viel Kalilauge versetzt,

daß gerade eine schwache Trübung eintrat, und dann mit 50 ccm Wasser und 100 ccm Aceton verdünnt.

Hierauf wurden 280 ccm 0,5 prozent. Kaliumpermanganatlösung unter Umrühren und dauernder Kühlung (mit Kältemischung) portionsweise im Laufe von etwa 2 Stunden eingetragen.

Nun wurde der ausgeschiedene Braunstein durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung (A) gebracht und diese mit Äther extrahiert. Die Ätherextrakte wogen nach dem Abdestillieren des Äthers 0,36 g.

Der Ätherrückstand, der außer p-Äthoxybenzoesäure noch wenig p-Äthoxybenzaldehyd enthielt, wurde mit Natriumbisulfitlösung behandelt, damit der letztere beim Schütteln mit Äther in der wäßrigen Lösung zurückbleiben konnte.

Die Säure wurde nach dem Entfernen des Äthers aus Alkohol krystallisiert und bildete farblose, bei 198—199° schmelzende, lange Krystallplatten. Ihr Mischschmelzpunkt mit synthetischer p-Äthoxybenzoesäure (Schmp. 198—199°) lag unverändert.

0,1135 g gaben 0,2707 g CO_2 und 0,0635 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:		Gefunden:
C	65,1	65,1 %
H	6,0	6,2 „

Die wäßrige Lösung (A) wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, filtriert, und auf etwa 50 ccm eingedampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert.

15. Der Abbau der Aminosäure zum stickstofffreien Körper

Die neben p-Äthoxybenzoesäure erhaltene Aminosäurelösung wurde mit 10 ccm Dimethylschwefelsäure eine Stunde lang kräftig durchgeschüttelt, dann nach dem Waschen mit Äther mit 30 g Ätzkali 4—5 Stunden lang auf dem Drahtnetze erhitzt; dabei entwich eine bedeutende Menge Gas, das von verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde (A).

Die alkalische Lösung wurde nun mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die erhaltene Äthoxymethoxyvinylbenzoesäure bildet farblose Krystallnadeln oder Krystallkörner (aus Chloroform oder Aceton) vom Schmelz-

punkt 165°. Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol.

0,0648 g gaben 0,1540 CO_2 und 0,0385 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	64,9	64,8 %
H	6,3	6,6 „

Das übergegangene flüchtige Amin wurde als Aurat identifiziert. Dieses ist in heißem Wasser leicht löslich und krystallisiert in farren- und moosartigen Gebilden vom Schmelzpunkt etwa 220°. Die Ergebnisse der Analyse erwies sich als Äthyldimethylamin.

0,1574 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,0755 g Au.

Berechnet für $C_4H_{11}N.HCl.AuCl_3$:		Gefunden:
Au	47,8	48,0 %

16. Katalytische Reduktion der Äthoxy-methoxy-vinylbenzoesäure

0,2 g Äthoxy-methoxy-vinylbenzoesäure wurden wie oben unter (10) beschrieben reduziert, wobei etwa 20 ccm Wasserstoff (etwa 2 Mol) innerhalb 15 Minuten absorbiert wurden.

Die vom Katalysator abfiltrierte Reduktionsflüssigkeit wurde unter vermindertem Druck abgedampft. Die erhaltene 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoesäure stellt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Aceton Prismen vom Schmelzpunkt 137,5—138,5° dar; löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, leicht in Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther.

0,0581 g (bei 50—60° im Vakuum getrocknet) gaben 0,1364 g CO_2 und 0,0375 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	64,3	64,0 %
H	7,1	7,2 „

Die Mischprobe der Säure mit 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoesäure (17) ergab keine Schmelzpunktsdepression.

17. Synthese der 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoesäure

(Bearbeitet mit **T. Noto** und **S. Tanaka.**)

4-Äthoxy-5-methoxy-acetophenon

20 g Guajacoläthyläther wurden mit 100 g Schwefelkohlenstoff und 12 g Acetylchlorid vermischt und portionsweise unter

Kühlung mit 30 g gepulvertem Eisenchlorid versetzt und schließlich das Ganze 3 Stunden lang in ein Wasserbad von 50° gestellt. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann abdestilliert, der Rückstand mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther entfernt und der Rückstand der Destillation unterworfen. $Sdp._4$ 138 bis 144°. Ausbeute 70 % der Theorie.

Nach eintägigem Stehen war das Destillat zu einem Krystallbrei erstarrt, der auf die Nutze abgesogen, möglichst stark abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. 4-Äthoxy-5-methoxyacetophenon bildet weiße Krystallkörnchen vom Schmp. 79°; leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton.

0,1037 g gaben 0,2579 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	68,0	67,8 %
H	7,2	7,5 „

Die Substanz liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Äthoxy-5-methoxybenzoesäure (farblose Krystallnadeln vom Schmp. 194°).

4-Äthoxy-5-methoxy-1-äthylbenzol[1])

40 g granuliertes Zink wurden mit 50 ccm einer 5 prozent. wäßrigen Sublimatlösung über eine Nacht amalgamiert und mit 10 g 4-Äthoxy-5-methoxyacetophenon gemischt; hierauf eine durch Verdünnen von 50 ccm 38 prozent. Säure mit 100 ccm Wasser hergestellte Salzsäure hinzugegeben und das Ganze dann 5 Stunden erwärmt. Das Reaktionsprodukt schwamm als farblose Schicht über der sauren Flüssigkeit und wurde mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand unter vermindertem Druck destilliert; er siedet bei 95°, 5 mm Druck.

0,1351 g gaben 0,3621 g CO_2 und 0,1111 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	73,3	73,1 %
H	8,9	9,1 „

[1]) Vgl. E. Clemmensen, Ber. 46, 1838 (1913).

3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylacetophenon

10 g 4-Äthoxy-5-methoxy-1-äthylbenzol und 6 g Acetylchlorid wurden in 50 g Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 9 g Eisenchlorid versetzt. Die Verarbeitung der Reaktionsmasse geschah wie üblich.

Durch Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus absol. Alkohol erhielten wir reines 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylacetophenon als farblose Krystallnadeln vom Schmp. 50°. Leicht löslich in Äthyl-, Methyl-alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig usw.

0,0740 g gaben 0,1902 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.

Berechnet $C_{13}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	70,3	70,1 %
H	8,1	8,2 „

3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoesäure[1])

3 g 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylacetophenon wurden in 1000 ccm Wasser heiß gelöst, mit 170 ccm 5 prozent. Kalilauge versetzt und nach dem Abkühlen auf 40° mit 15 g fein verriebenem Jod in kleinen Portionen versetzt. Die Jodoformabscheidung erfolgte sofort, und nach dem Eintragen der letzten Menge Jods wurde mit Äther ausgeschüttelt, während die wäßrige Schicht mit einem Gemisch von Schwefel und schwefliger Säure versetzt wurde. Die ausgeschiedene Säure zeigte nach Umlösen aus heißem Wasser den Schmp. 137,5°. Farbloses Krystallpulver; löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, löslich in Äther und Alkohol.

0,0593 g gaben 0,1395 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	64,3	64,2 %
H	7,1	7,2 „

Die Mischprobe dieser Säure mit der beim Abbau des Triäthylcoclaurins entstandenen Säure vom Schmp. 137,5 bis 138,5° (16) zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

---

[1]) Vgl. Arch. der Pharm. **263**, 591 (1925).

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächs. Technischen Hochschule Dresden und dem Laboratorium der H. Schlink & Co. A.-G. in Wilhelmsburg a. E.

Beiträge zur Kenntnis des Babassufettes

Von **A. Heiduschka** und **R. Agsten**[1])

(Eingegangen 18. Januar 1930)

Das Babassufett wird erst seit einigen Jahren in der Margarinefabrikation benutzt. In den großen norddeutschen Ölmühlen werden jährlich große Mengen Babassukerne geschlagen; das gewonnene Fett wird raffiniert und in der Margarinefabrikation an Stelle von Cocos- oder Palmkernfett verwendet. Die wachsende wirtschaftliche Bedeutung des neuen Fettes beansprucht auch in erhöhtem Maße das Interesse des Nahrungsmittelchemikers. Außerdem ist in der deutschen Fachliteratur bis jetzt nur eine einzige Originalarbeit[2]) erschienen, die verschiedene physikalische Eigenschaften und chemische Kennziffern dieses Fettes und der aus ihm abgeschiedenen Gesamtfettsäuren anführt. Auch die ausländische Literatur enthält nur neben botanischen und wirtschaftlichen Angaben die wichtigsten Konstanten.

Über die Zusammensetzung des Babassufettes war bis jetzt noch nichts Näheres bekannt und die nachfolgenden Untersuchungen sollen dazu beitragen, die Kenntnis über das Babassufett möglichst zu erweitern.

Auffällig ist, daß die analytischen Befunde beim Babassufett Werte ergeben, die denen der zwei wichtigsten Pflanzenfette der Margarineindustrie, dem Cocosfett und dem Palmkernfett, sehr ähnlich sind.

---

[1]) R. Agsten ist kurz nach Vollendung dieser Arbeit einem Unfall am 4. Dezember 1927 in Ausübung seines Berufes erlegen. Sein Andenken wird von seinen Lehrern und Mitarbeitern immer treu bewahrt werden.

[2]) Friedrichs u. Knörr, Z. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel 40, 152 (1920).

Die Babassukerne sind die Fruchtkerne einer in Brasilien heimischen Ölpalme. Zunächst glaubte man, sie sei eine Attaleaart; es stellte sich jedoch heraus, daß sie zu den Orbigniaarten gehört, von denen drei Varietäten vorkommen. Diese Palme wächst im ganzen äquatorialen Brasilien, im westlichen Amazonasgebiet und in Guiana. Im Staate Maranho sind große Gebiete von ihr bedeckt. Die Anzahl der Babassupalmen muß enorm sein und sich auf einige Millionen belaufen. Ihre Zahl läßt sich nicht feststellen, da die Statistiken auch andere Palmen einschließen. Von den verschiedenen brasilianischen Palmen ist die Orbignia die schönste. Sie hat einen 7—20 m hohen Stamm, der bei älteren Exemplaren völlig nackt ist, während er bei den jüngeren oft noch von haftenbleibenden Blattscheiden umhüllt ist. Sie trägt 15—20 dichtgehäufte Blätter, die mit einem filzigen Haarüberzug bedeckt sind. Die Blütenstände tragen 200—600 Früchte, eine Nuß wiegt 140—250 g. Die Früchte, etwa 10 cm lang und 5 cm dick, sollen denen von Attalea excelsa Mart. sehr ähnlich sein; aus diesem Grunde glaubte man wohl zunächst, die Babassupalme zu den Attaleaarten zählen zu müssen. Die Babassunuß enthält in einer harten holzigen Schale bis zu vier Kerne, die allerdings nur 9 % vom Gewicht der Nuß ausmachen, jedoch zu zwei Drittel aus Fett bestehen. Babassufett hat die Eigentümlichkeit, daß bei langsamem, vorsichtigem Erkalten sich im flüssigen Fett zunächst prachtvolle kugelförmige Krystalle bilden, die sich allmählich vergrößern, bis das gesamte Fett erstarrt ist. Die gleiche Eigenschaft zeigen auch Cocosfett und Palmkernfett. Die neutralen Fette (Cocos-, Palmkern- und Babassufett) zeigen diese Eigenschaften meist besonders gut.

Die Babassunüsse werden auch Babasso-, Basuba- oder Coquillennüsse genannt. Der Eingeborenenname Babassu (auch Babacu oder Uanaassu) bedeutet große Frucht. Oft tragen die Nüsse auch nach der Gegend, von der sie stammen, verschiedene Namen: Coco de maccaco, Coco de Palmeira, Coco de rosano, aguacu, guaco usw.

Die Babassupalme wächst wild in den oben erwähnten Gebieten. Die Regierungen der betreffenden Staaten taten sicher wenig, um den Anbau zu heben und die Ausfuhr zu fördern. Hindernd stand auch die harte Fruchtschale einer

größeren Verwendung entgegen, bis es einer nordamerikanischen Firma gelang, eine zweckmäßige Maschine zu konstruieren, die die harte Fruchtschale entfernt. Die Früchte der wildwachsenden Orbignia werden von Eingeborenen gesammelt, die Schale wird maschinell entfernt und die Fruchtkerne werden exportiert. Die Kerne wurden zuerst in Amerika und England industriell verwendet. Im Sommer 1919 wurden in Antwerpen größere Mengen als „Noix de Brézil" angeboten und verkauft. Seit dieser Zeit werden die Babassukerne auch in den kontinentalen Ländern verarbeitet.

Die Kerne enthalten teilweise noch Reste der 4—5 mm dicken Fruchtschale. Die Samen sind mit einem sehr dünnen, braunen, geäderten Häutchen überzogen. Sie sind länglich und an der einen Seite zugespitzt. Ihre charakteristische Form erinnert an einen Birnenschnitz. Man kann deutlich zwei Varietäten unterscheiden: eine breitere Abart, bei der der Winkel des senkrecht zur Längsachse durchschnittenen Kernes ein stumpfer ist, und eine schlankere Abart, bei der dieser Winkel spitz ist. Diese Abart ist die häufigere. Die Kerne sind $3^1/_2$ bis 5 cm lang und 1,2—2,2 cm breit; ihr Gewicht beträgt $3^1/_2$ bis 5 g. Das Samenfleisch ist reinweiß, es besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch und Geschmack, beide sind dem Palmkernfett und dem Cocosfett ähnlich.

Die Babassukerne bestehen zu zwei Drittel aus Fett (66,26 bis 67,92 % bei 7 Versuchen). Sie enthalten wesentlich mehr Fett als die meisten anderen fetthaltigen Samen (Palmkerne beispielsweise 50 %). Sie geben also im Verhältnis zu ihrem Gewicht eine sehr beträchtliche Fettausbeute.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde das Babassufett aus den zerkleinerten Kernen in einer angewärmten Spindelpresse mit Handbetrieb ausgepreßt, wobei der Druck langsam gesteigert wurde und gegen Ende 350 Atmosphären betrug. Es resultierte ein gelbes, sehr stark getrübtes Öl, das über entwässertes Natriumsulfat filtriert wurde. So erhielten wir ein vollkommen klares, goldgelbes Öl, das bei Zimmertemperatur zu einem Fett von etwa butterartiger Konsistenz erstarrte.

Experimenteller Teil

Da bezüglich der Dichteangaben von festen Fetten eine große Regellosigkeit in der Literatur herrscht, haben wir unsere Ergebnisse auf die wichtigsten vier Ausführungsformen gebracht, nämlich

1. d_4^{100}, 2. d_{15}^{100}, 3. d_{15}^{15} und d_4^{15}.

Andere Angaben kommen nicht vor, wenn man von Temperaturgraden wie 15,5°, 37,75° usw. absieht, wie sie durch die Umrechnung von Fahrenheit- auf Celsiusgrade bestehen.

Es ergeben sich unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen folgende Werte:

1. $d_4^{100} = 0{,}8656$, 2. $d_{15}^{100} = 0{,}8664$, 3. $d_{15}^{15} = 0{,}9261$, 4. $d_4^{15} = 0{,}9253$.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes nach dem D.A.B. VI ergab 24°.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes ergab nach Wolfbauer[1]) 21,2°, nach Shukoff[2]) 21,4° und nach Finkener[3]) 21,2°.

Die Zähigkeit betrug 3,08 Englergrade. Säurezahl: Die Werte von sieben untersuchten Proben schwankten zwischen 5,21 und 8,45.

Verseifungszahl: Die erhaltenen Werte schwankten zwischen 248,56—248,87.

Die Verseifungszahl des sauren Fettes ist also 248,72. Da durch einen Gehalt an freien Fettsäuren die Verseifungszahl erhöht wird, ließ sich mit Hilfe der Formel von Eisenstein[4]) die Verseifungszahl des neutralen Fettes wie folgt berechnen:

$$V_n = \frac{168{,}324 \times V}{168{,}324 + 38{,}01 \times S},$$

wobei V_n die Verseifungszahl des neutralen Fettes, V die des sauren Fettes und S die Säurezahl bedeutet. Man erhält dann als Verseifungszahl des neutralen Babassufettes 248,37.

Die Bestimmung der Hehnerzahl betrug im Mittel 87,88, die der Reichert-Meissl-Zahl 5,39, die der Polenske-

[1]) Mitt. Techn. Gewerbe-Museum 1894, S. 57.

[2]) Chem. Revue 6, 11 (1899).

[3]) Mitt. Techn. Versuchsanstalt Berlin 7, 24 (1899); Chem. Ztg. 20, 132 (1896).

[4]) Öl- und Fettindustrie, Wien 1, 24 (1919).

Zahl 11,85 und die der Kirschner-Zahl 0,83. Die Jodzahl wurde nach von Hübl zu 15,95 bestimmt.

Es wurden verschiedene Reagenzien auf Babassufett einwirken gelassen, um vielleicht zu einer typischen Farbenreaktion zu gelangen und gleichzeitig untersucht, wie sich dabei Cocosfett oder Palmkernfett verhalten.

Ein etwas charakteristisches Verhalten zeigte die Liebermann-Vogtsche[1]) Probe: 3 Tropfen Öl werden mit einer gekühlten Mischung von 20 Tropfen Chloroform, 40 Tropfen Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen Schwefelsäure geschüttelt. Es treten folgende Färbungen auf:

Babassu: ganz kurze Zeit farblos, dann rosa, nach 1 bis 2 Minuten grün, nach $^1/_2$ Stunde gelb, dann grauschwarz, um dann rasch blaugrün zu werden und später gelb.

Cocos: sofort rosa, schnell farblos, trübt sich dann grauschwarz und wird dann rasch blaugrün (trüb), später gelb.

Palmkern: sofort, aber nur sekundenlang schwach rosa, dann sofort farblos, und wird nach einigen Minuten leuchtend smaragdgrün; später gelb.

Beim Stehenlassen der Proben (1—2 Stunden) nehmen alle drei Fette eine dunkelgelbe Färbung an. Beim Cocosfett bildet sich jedoch zum Unterschiede, nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, eine helle, nahezu farblose Schicht, die ungefähr 1 mm hoch ist und über der gefärbten Schicht liegt. Bei einer Reihe untersuchter Babassu-, Palmkern- und Cocosfette stellten wir jedesmal fest, daß sich nur beim Cocosfett diese Doppelschicht bildet.

Herstellung der Babassugesamtfettsäuren

Die für die Analyse benutzten Fettsäuren wurden hergestellt, indem 200 g Babassufett mit alkoholischer Kalilauge verseift wurden. Die Seife wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und der Alkohol durch halbstündiges Kochen abgedampft. Nach dem Abkühlen wurde mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure die Seife gespalten und die freien Fettsäuren abgeschieden. Die Fettsäuren wurden dann mehrere Male gewaschen, bis sie frei von Schwefelsäure waren. Die

[1]) Grün, a. a. O. S. 289.

Waschwasser wurden vereinigt mit Äther, die wasserlöslichen Fettsäuren extrahiert und diese nach dem Verdampfen des Äthers mit der Hauptmenge der Fettsäuren vereinigt; die so erhaltenen Gesamtfettsäuren sind in flüssigem Zustande gelb gefärbt, während sie erstarrt von weißer Farbe sind. Sie zeigen deutlich den schweißähnlichen Geruch der niederen Glieder der Fettsäurereihe (Caprylsäure usw.). Es ergaben sich folgende Werte für die physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Physikalische Eigenschaften

Die Bestimmungen wurden genau wie beim Fett ausgeführt. Es wurden folgende Werte gefunden:

Dichte bei 30° bezogen auf Wasser von 15°: 0,8871
„ „ 100° „ „ „ „ 15°: 0,8391.

Hieraus berechnet sich dann der spezifische Ausdehnungskoeffizient:

$$\frac{0{,}8871 - 0{,}8391}{0{,}8391\ (100-30)} = 0{,}00083.$$

Der Korrektionsfaktor für je 1° Temperatur ist dann 0,00074. Es ergeben sich damit folgende Werte:

1. $d_4^{100} = \mathbf{0{,}8348}$, 2. $d_{15}^{100} = \mathbf{0{,}8391}$,
3. $d_{15}^{15} = \mathbf{0{,}9020}$, 4. $d_4^{15} = \mathbf{0{,}9014}$.

Schmelzpunkt: Nach der Methode des D.A.B. VI wurde für drei Bestimmungen übereinstimmend der Wert **24,20°** gefunden.

Der Erstarrungspunkt wurde wieder nach Wolfbauer, Shukoff und Finkener bestimmt und folgende Durchschnittswerte erhalten:

a) Nach Wolfbauer . . . . 22,0°
b) „ Shukoff . . . . . 22,2°
c) „ Finkener . . . . . 22,0°

Bei den Fettsäuren wurden also wie beim Fett völlig übereinstimmende Werte gefunden nach Wolfbauer und Finkener, während der Shukoffsche Wert hier ebenfalls um 0,2° höher liegt. Der Grund für diese verschiedenen Ergebnisse ist der, daß von den benutzten Apparaturen das Shukoffsche Kölbchen am besten isoliert war. Es ermöglicht deshalb, daß die bei der Krystallisation auftretende Wärme praktisch nicht abstrahlen kann, so daß im Shukoffschen Kölbchen der höchste Thermometerstand gezählt wird.

Chemische Eigenschaften

Säurezahl:

1. Einwage: 0,4311 g verbr. 19,8 ccm n/10-KOH: S.-Z. = 257,66
2. „ : 0,9194 g „ 47,2 ccm n/10-KOH: „ = 257,50

Mittelwert: 257,58

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht der Fettsäuren zu **217,85**.

Verseifungszahl: Es wurde je eine Stunde am Rückflußkühler verseift und folgende Werte erhalten:

1. Einwage: 0,9026 g verbr. 8,40 ccm n/2-KOH: V.-Z. = 266,58
2. „ : 1,2503 g „ 11,64 ccm n/2-KOH: „ = 260,68
3. „ : 1,2000 g „ 11,17 ccm n/2-KOH: „ = 260,63

Der Mittelwert aus diesen drei Werten ist 260,63, woraus sich das Molekulargewicht der Babassufettsäuren zu **215,3** berechnet. Der Wert ist also in diesem Falle etwas niedriger als der aus der Säurezahl berechnete. Der Grund für diese Differenz ist, wie Tortelli und Pergami[1]) nachweisen, in der Anwesenheit von Anhydriden zu suchen, die erst beim Erwärmen der alkoholischen Kalilauge und längerer Einwirkungsdauer verseift werden, so daß also der aus der Verseifungszahl berechnete Wert der richtigere ist.

Jodzahl: Die nach Hübl bestimmte Jodzahl gab bei 12 Stunden Einwirkungsdauer folgende Werte:

1. Einwage: 0,6585 g verbrauchten 9,75 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm = 0,001099 g Jod). Jodzahl = **16,27**.

2. Einwage: 0,5960 g verbrauchten 8,80 ccm Thiosulfatlösung (wie oben). Jodzahl = **16,23**.

Als Mittelwert ergibt sich: Jodzahl = **16,25**.

Die ungesättigten Säuren

Die nichtflüchtigen Fettsäuren wurden folgendermaßen hergestellt: 100 g Gesamtfettsäuren wurden in einem Rundkolben von 2 Liter Inhalt gebracht und der Wasserdampfdestillation so lange unterworfen, bis die übergehende Flüssigkeit blaues Lackmuspapier nur ganz unmerklich rötete. Die

[1]) Chem. Revue 182 u. 204 (1902).

im Kolben zurückgebliebenen, nichtflüchtigen, festen Fettsäuren wurden in Äther gelöst; die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Die letzten Reste des den Fettsäuren anhaftenden Äthers wurden schließlich auf dem Dampfbade verjagt (bei 75°). Das erhaltene Fettsäuregemisch war in flüssigem Zustande von dunkelbrauner Farbe, im erstarrten Zustande hellgelb. Es schmilzt bei 29,5°. Das aus seiner Verseifungszahl berechnete Molekulargewicht beträgt **230,9**.

a) Untersuchung nach der Bleimethode

Es wurde die Varrentrappsche Methode, von Twitchell verbessert, angewendet (Bleisalz–Alkohol-Methode).[1]) Zu diesem Zwecke wurden 2 g der nichtflüchtigen Fettsäuren in heißem 95 prozent. Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 1,5 g Bleiacetat in 95 prozent. Alkohol versetzt. Das Volumen des Gemisches betrug etwa 100 ccm. Man ließ es langsam erkalten und über Nacht bei 15° stehen. Am anderen Tage wurde die über den ausgeschiedenen Bleisalzen stehende klare Lösung auf Blei geprüft. Die Prüfung fiel positiv aus, so daß also mit dem erforderlichen Überschuß gearbeitet worden ist. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit 95 prozent. Alkohol gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübt. Hierauf wurde der Niederschlag mit 100 ccm Alkohol in das Becherglas zurückgespült, mit 0,5 ccm Eisessig versetzt, zum Sieden erhitzt, auf 15° abkühlen gelassen und die umkrystallisierten Bleiseifen wieder wie vorher gewaschen. In den alkoholischen Filtraten fanden sich 0,8 g einer flüssigen Säure, deren Jodzahl 45,1 war. Einwage 0,2142 g; verbraucht: 9,50 ccm n/10-Thiosulfatlösung (1 ccm = 0,001017 g Jod).

Diese Jodzahl zeigt, daß mehrfach ungesättigte Säuren nicht vorliegen. Es kann sich hier nur um Ölsäure handeln.

b) Untersuchung nach der Bariumsalzmethode nach Farnsteiner

1 g der nichtflüchtigen Fettsäuren wurde verseift, die Seife in Wasser gelöst und durch Bariumchlorid wurden dann die

[1]) Grün, Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1925, S. 221.

Barytseifen ausgefällt. Die ausgefällten Salze wurden abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet und mit einem Gemisch von 95% Benzol + 5% 95 prozent. Alkohol behandelt. Es gehen dann nach Farnsteiner die Salze der mehrfach ungesättigten Säuren (Linol- und Linolensäure) in Lösung, während die Salze der Ölsäure und der übrigen festen Säuren im Rückstande bleiben. Es wurde abfiltriert und das Filtrat ababgedampft.

Man konnte hierbei keinen wägbaren Rückstand des Filtrats erhalten, so daß also keine mehrfach ungesättigten Fettsäuren, sondern lediglich Ölsäure im Babassufett vorkommen, ein Ergebnis, welches auch später durch die Vakuumdestillation bestätigt wurde.

Die festen Säuren

Bestimmung nach Fachini und Dorta.[1]) 1 g der nichtflüchtigen Fettsäuren wurde in 90 ccm Aceton (Sdp. 55—56°) gelöst und die Lösung mit n/1-KOH titriert (Phenolphthalein). Es bildete sich ein voluminöser Niederschlag, der sich nach Zufügen von 10 ccm Wasser und Erhitzen bis zum Sieden völlig löste. Die Lösung wurde langsam abkühlen gelassen; es schieden sich keine Krystalle ab; es kommen also Palmitin- und Stearinsäure nicht in Betracht. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels wurde keine nennenswerte Ausfällung erhalten. Es trat zwar beim Stehen über Nacht eine Trübung ein, aber die Menge des Ausgeschiedenen war für jede weitere Untersuchung weitaus zu gering. Beim vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine gelbliche, schmierige Masse, so daß also der Versuch völlig negativ verlief. Da beispielsweise Burger[2]) in den nichtflüchtigen Fettsäuren des Palmkernfettes trotz der Anwesenheit von Ölsäure die Myristinsäure einwandfrei nachweisen konnte, ist anzunehmen, daß auch hier sie nicht störend gewirkt hat.

Untersuchung der Fettsäuren durch Destillation im Hochvakuum

Durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum wurden die Gesamtfettsäuren in 6 verschiedene Fraktionen zerlegt.

[1]) Chem. Revue 77 (1912). [2]) Dissertation, München 1915.

Diese wurden durch erneute Destillation in mehrere Unterfraktionen getrennt, so daß insgesamt 11 Fraktionen erhalten wurden. Obgleich bei dieser doppelten Fraktionierung keine reinen Säuren erhalten werden konnten, erschien eine weitere Zerlegung nicht zweckmäßig; denn die angewandten Mengen wurden immer kleiner und es war nicht möglich, solch kleine Mengen ohne Zersetzung restlos zu destillieren. Der im Kolben verbleibende Rückstand färbte sich durch Zersetzungen gelb bis braun, wodurch große Ungenauigkeiten entstehen können.

Die erhaltenen Fraktionen wurden untersucht, indem wir die Verseifungszahl und bei den höher siedenden Anteilen die Jodzahl bestimmen. Auf Grund dieser Kennziffern konnte dann die qualitative Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen errechnet werden. Die Resultate befinden sich in folgender Übersicht.

Übersicht

Fraktion	Mol.-Gew.	Gewicht in g	Jodzahl	Prozentische Zusammensetzung
I.		0,021	—	etwa 100 % Capronsäure
II a.	148,11	1,945	—	83,50 % Caprylsäure + 16,50 „ Caprinsäure
b.	202,2	0,556	—	100 „ Laurinsäure
III.	197,15	1,987	—	9,47 „ Caprinsäure + 90,53 „ Laurinsäure
IV a.	198,24	1,205	—	6,04 „ Caprinsäure + 93,96 „ Laurinsäure
b.	199,76	6,762	Null	1,32 „ Caprinsäure + 98,68 „ Laurinsäure
c.	226,54	3,544	2,21	9,47 „ Laurinsäure + 88,08 „ Myristinsäure + 2,45 „ Ölsäure
V a.	214,28	1,920	Null	50 „ Laurinsäure + 50 „ Myristinsäure
b.	257,45	3,767	32,93	23,65 „ Myristinsäure + 39,80 „ Palmitinsäure + 36,55 „ Ölsäure
c.	277,51	1,325	74,86	16,91 „ Myristinsäure + 83,09 „ Ölsäure
VI.	279,34	1,960	88,00	etwa 100 % Ölsäure
		24,992		

Diese Werte ergeben folgende quantitative Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren des Babassufettes:

0,1 %	Capronsäure	19,9 %	Myristinsäure
6,5 „	Caprylsäure	6,9 „	Palmitinsäure
2,7 „	Caprinsäure	18,1 „	Ölsäure
48,8 „	Laurinsäure		

Bei der Errechnung der quantitativen Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen wurde angenommen, daß jede Fraktion aus zwei Säuren — höchstens bei Anwesenheit von Ölsäure — aus drei Säuren zusammengesetzt ist. Es besteht nun aber die Möglichkeit, daß tatsächlich noch geringe Mengen anderer Säuren in den einzelnen Fraktionen erhalten sind, so daß also die durchgeführten Berechnungen nicht in allen Punkten richtig sein werden.

Um nun feststellen zu können, ob die erhaltenen Resultate zu annähernd richtigen Ergebnissen geführt hatten, wurde ein Gemisch der gefundenen Fettsäuren in dem errechneten Verhältnis hergestellt und die Eigenschaften dieses selbst hergestellten Gemisches und des Fettsäuregemisches des Babassufettes analytisch verglichen; es zeigte sich hierbei in allen Punkten eine gute Übereinstimmung, der Vergleich wurde in folgender Weise ausgeführt:

Es wurden die Verseifungszahl, die Reichert-Meissl-Zahl und die Polenske-Zahl bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle angegeben:

	I.	II.	Durchschnitt
Verseifungszahl	248,56	248,56	248,6
Reichert-Meissl-Zahl . . .	5,4	5,4	5,4
Polenske-Zahl	11,8	11,8	11,8

Für die künstliche Mischung, die auf Grund der vorher angegebenen prozentischen Zusammensetzung hergestellt wurde, erhielten wir unter Anwendung der Arnoldschen Methode folgende Werte. Die Einwage betrug 4,7195 g Fettsäure, entsprechend 5 g Fett.

	I.	II.	Durchschnitt
Verseifungszahl	248,4	248,2	248,3
Reichert-Meissl-Zahl . . .	5,3	5,3	5,3
Polenske-Zahl	12,2	12,0	12,1

Zwecks besserer Übersicht sind die gefundenen Eigenschaften des natürlichen Babassufettes und des künstlich hergestellten Fettes in einer Tabelle gegenübergestellt.

Eigenschaften	des natürl. Fettes	der künstl. Mischung
Verseifungszahl	248,6	248,3
Reichert-Meissl-Zahl . .	5,4	5,4
Polenske-Zahl	11,8	12,1

Beim Vergleich der obigen Werte zeigt sich, daß die Eigenschaften des natürlichen und des künstlichen Fettes gut übereinstimmen. Es ist daher die Annahme berechtigt, daß das untersuchte Babassufett wahrscheinlich die gleiche, zumindest aber sehr ähnliche Zusammensetzung zeigt, wie sie in dieser Arbeit mit Hilfe einer Reihe von Destillationen der Fettsäuren im Hochvakuum erhalten wurde.

Die Ergebnisse aller Untersuchungen lassen sich in folgende Schlußsätze zusammenfassen:

1. In den nichtflüchtigen Fettsäuren des Babassufettes wurde nach den Methoden von Varrentrapp-Twitchell und von Farnsteiner die Ölsäure als einzige flüssige Säure gefunden.

2. Mittels der Methode von Fachini und Dorta konnten bei der Untersuchung der nichtflüchtigen Fettsäuren keine Resultate erzielt werden.

3. Die qualitative Untersuchung der Gesamtfettsäuren ergab mittels einer Reihe von Destillationen im Hochvakuum, daß folgende gesättigte Säuren im Babassufett anwesend sind: Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure und Palmitinsäure.

4. Die quantitative Zusammensetzung der Fettsäuren wurde durch eine Reihe von Destillationen im Hochvakuum erhalten, die auf ihre genaue Zusammensetzung untersucht wurden. Auf Grund dieser Resultate wurde ein künstliches Gemisch von Babassufettsäure hergestellt. Die wichtigsten Eigenschaften des natürlichen und des künstlichen Fettes (Verseifungszahl, Reichert-Meissl-Zahl, Polenske-Zahl) zeigen gute Übereinstimmung.

Die Zusammensetzung dieses Fettsäuregemisches war: 0,1 % Capronsäure, 6,5 % Caprylsäure, 2,7 % Caprinsäure, 45,8 % Laurinsäure, 19,9 % Myristinsäure, 6,9 % Palmitinsäure, 18,1 % Ölsäure.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität Prag

4-Brom-phthalsäure-anhydrid und Derivate

(I. Mitteilung)

Von **Hans Waldmann**

(Eingegangen am 23. Januar 1930)

Wie Faust[1]) zeigte, tritt Brom nur schwierig in Phthalsäure ein. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen von Phthalsäure mit überschüssigem Brom auf 200° wird nur der kleinere Teil bromiert und es entsteht nach Pechmann[2]) ein Gemenge von 3-Brom- und 4-Brom-phthalsäure. O. Stark[3]) versuchte Phthalsäure mit wäßriger unterbromiger Säure zu bromieren, was aber nicht gelang.

4-Brom-phthalsäure war bisher nur auf indirektem Wege zu erhalten. Nourisson[4]) stellte die Säure dar aus 4-Brom-2-methyl-benzoesäure, Mirsch[5]) aus 6-Bromhydrindon-(1) durch Oxydation. Armstrong und Rossiter[6]), später Stephens[7]) oxydierten 1,6-Dibrom-2-naphthol zu Bromphthalsäure.

Es wurde gefunden, daß man 4-Brom-phthalsäure durch direkte Bromierung von Phthalsäure in alkalischer Lösung in guter Ausbeute erhält. Die Reaktion ist analog der Chlorierung von Phthalsäure in alkalischer Lösung wie zuerst von Auerbach[8]) angegeben. Während aber die Bildung von 4-Chlor-phthalsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur (am besten unter Kühlung) erfolgt, ist Brom in diesem Falle ohne Einwirkung. Am besten hält man während der Bromierung

---

[1]) Ann. Chem. **160**, 62 (1871).
[2]) Ber. **12**, 2126 (1879).
[3]) Ber. **43**, 670 (1910).
[4]) Ber. **20**, 1017 [1887].
[5]) Ber. **25**, 2115 (1892).
[6]) Chem. N. **63**, 295.
[7]) Journ. amer. Chem. Soc. **43**, 1952 (1921).
[8]) Chem. Ztg. **4**, 407 (1880).

bei 60°. Da die Bromierung bei Anwendung eines Überschusses von Natriumhydroxyd erfolgt, war festzustellen, ob die bromierende Wirkung nicht etwa dem gebildeten Natriumhypobromit zukommt. Wie Versuche zeigten, ist aber Hypobromit ohne Einwirkung auf Natriumphthalat. Die bromierende Wirkung kommt also lediglich dem freien Brom zu. Es ist jedoch nicht möglich, aus Natriumphthalat und Brom allein in nennenswerten Mengen Brom-phtalsäure zu erhalten, offenbar weil die gebildete Bromwasserstoffsäure die Phthalsäure aus dem Natriumsalz in Freiheit setzt.

Schließlich wurde so verfahren, daß man auf 1 Mol Natriumphthalat 1—$1^1/_2$ Mol Brom bei Gegenwart von $1^1/_2$ Mol Natriumhypobromit zur Einwirkung brachte. Der Konstitutionsbeweis für die Säure konnte durch Kondensation derselben mit Benzol und Überführen der erhaltenen Benzoylbrombenzoesäure in β-Brom-anthrachinon geführt werden.

Zur näheren Charakterisierung der 4-Brom-phthalsäure wurden das Anhydrid, Chlorid und der Dimethylester näher untersucht. Aus 4-Brom-phthalimid wurde durch Hofmannschen Abbau 4-Brom-anthranilsäure gewonnen, die bereits auf andere Weise dargestellt worden war.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermine Mathiowetz**)

4-Brom-phthalsäure

37 g Phthalsäureanhydrid und 50 g Natriumhydroxyd werden in 285 g Wasser gelöst. Nach dem Erkalten läßt man unter Rühren und Kühlung 120 g Brom innerhalb 3 Stunden zutropfen. Dann erhöht man die Temperatur auf 60° und rührt noch 24 Stunden. Dabei fällt im Verlaufe der Reaktion saures Phthalat aus, das durch Zugabe der entsprechenden Menge Natriumhydroxyd wieder in Lösung gebracht wird. Nach Beendigung der Reaktion wird mit 2 n-Schwefelsäure stark angesäuert und gleichzeitig das überschüssige Brom durch einen lebhaften Luftstrom entfernt. Bald fällt die 4-Brom-phthalsäure zum größten Teil aus, es wird abfiltriert und der Rückstand in Äther gelöst. Nach Abdestillieren des

Äthers erhält man die Säure vom Schmp. 160—163°. Auch aus dem Filtrat kann noch eine weitere Menge, aber etwas weniger reine Säure, vom Schmp. 145—150° durch Ausäthern gewonnen werden. Durch Destillation wird die 4-Bromphthalsäure in ihr Anhydrid übergeführt. Die bei 160—163° schmelzende Säure lieferte 23 g Anhydrid vom Schmp. 100°, das bei 304—309° überging und 13 g Anhydrid vom Schmelzpunkt 98°, das bei 309—314° übergeht. Die bei 145—150° schmelzende Säure gab zwischen 307 und 309° 4,5 g Anhydrid vom Schmp. 80° und zwischen 309—314° 5 g Anhydrid vom Schmp. 85°. Ausbeute etwa 80%. 4-Brom-phthalsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger gut in verdünnter Salz- und Schwefelsäure. Wenig löslich in Chloroform. Sie krystallisiert aus Wasser in feinsten farblosen Nadeln vom Schmp. 169°.

4-Brom-phthalsäureanhydrid

Wird durch Destillation aus 4-Brom-phthalsäure gewonnen. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, krystallisiert es am besten aus Tetrachlorkohlenstoff in farblosen, doppelt brechenden Tafeln. Durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff wird das oben erwähnte weniger reine Produkt völlig rein erhalten. Reines 4-Brom-phthalsäureanhydrid schmilzt bei 107° und siedet unzersetzt zwischen 305—309°.

0,2109 g Subst.: 0,1737 g AgBr.

$C_8H_3O_3Br$ Ber. Br 35,2 Gef. Br 35,1

Dichlorid der 4-Brom-phthalsäure

7,5 g 4-Brom-phthalsäureanhydrid werden mit 7 g Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Man erhält eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 293—298° unzersetzt übergeht. Gegen Wasser und Alkalien ist es in der Kälte beständig. Von Wasser wird es erst nach einigen Tagen verseift und man erhält feinste Nadeln vom Schmp. 168°.

0,1498 g Subst.: 0,1642 g AgCl.

$C_8H_3O_2BrCl_2$ Ber. Cl 27,1 Gef. Cl 26,7

4-Brom-phthalsäure-dimethylester

Aus 10 g 4-Brom-phthalsäureanhydrid mit 50 g absolutem Methylalkohol und 4 g konzentrierter Schwefelsäure in üblicher Weise. Der Ester siedet unzersetzt bei 303—306° und schmilzt, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 40°.

0,2136 g Subst.: 0,1467 g AgBr.

$C_{10}H_9O_4Br$ Ber. Br 29,3 Gef. Br 29,3

4-Brom-phthalimid

Aus 22,7 g 4-Brom-phthalsäureanhydrid und 6 g Harnstoff durch Erhitzen auf 150°. 4-Brom-phtalimid löst sich schwer in Wasser, wenig in Benzol, Chloroform und Alkohol, leichter in Toluol und Xylol, gut in heißem Eisessig. Geht erst nach mehrstündigem Digerieren mit Lauge in 4-Brom-phthalaminsäure über. 4-Brom-phthalimid krystallisiert aus Eisessig in farblosen, spitzrhombischen, doppelbrechenden Krystallen. Schmp. 229,5°.

0,2431 g Subst.: 0,2025 g AgBr. — 0,2533 g Subst.: 14,36 ccm N (20°, 734 mm).

$C_8H_4O_2NBr$ Ber. Br 35,4 N 6,19
Gef. „ 35,45 „ 6,23

4-Brom-anthranilsäure.

Analog der Vorschrift des D.R.P. 55988[1]) werden 7,7 g 4-Brom-phthalimid mit 10 g Natriumhydroxyd und 35 g Wasser einige Stunden digeriert, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Dann gibt man unter Rühren 50 g einer 5,06prozent. Natriumhypochloritlösung dazu und erwärmt einige Minuten auf 80°. Man neutralisiert mit Salzsäure, säuert mit Essigsäure an und filtriert. Aus verdünntem Alkohol Nadeln vom Schmp. 224°. Durch Destillation des Calciumsalzes der Säure wurde Brom-anilin erhalten, das durch sein Acetylderivat als m-Brom-anilin identifiziert wurde. Daraus folgt die angegebene Konstitution der Brom-anthranilsäure.

„Mit Unterstützung der Deutschen Gesellschaft der Wissenschaften und Künste für die tschechoslowakische Republik".

[1]) Friedländer II, 545.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität Prag

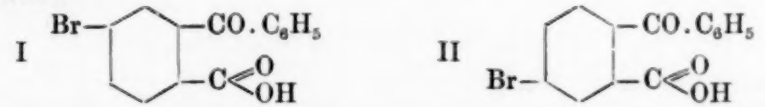
4-Brom-phthalsäure-anhydrid und Derivate

(II. Mitteilung)

Von **Hans Waldmann**

(Eingegangen am 23. Januar 1930)

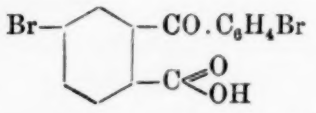
Allgemein werden als Entdecker der Anthrachinonbildung aus Phthalsäureanhydrid und Benzol mittels Aluminiumchlorid Friedel und Crafts[1] (1888) bezeichnet, aber bereits vor diesen kondensierte von Pechmann[2] (1879) Brom-phthalsäure-anhydrid und Benzol mit Aluminiumchlorid zu Brom-benzoylbenzoesäure und weiterhin zu Brom-anthrachinon. Pechmann verwendete ein Gemenge von 3-Brom- und 4-Brom-phthalsäureanhydrid, wie man es durch direkte Bromierung von Phthalsäure nach den Angaben von Faust[3] erhält. Das erhaltene Brom-anthrachinon erkannte Pechmann als 1-Brom-anthrachinon. Wie in der vorhergehenden Mitteilung gezeigt wurde, erhält man durch Bromierung von Phthalsäure in alkalischer Lösung 4-Brom-phthalsäure. Aus 4-Brom-phthalsäure-anhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid wurde 2-Brom-anthrachinon gewonnen, das bereits aus Phthalsäureanhydrid und Brom-benzol[4] dargestellt worden war. Hierdurch konnte auch gleichzeitig ein Konstitutionsbeweis für die 4-Brom-phthalsäure geführt werden. Für die Benzoyl-brom-benzoesäure sind zwei Formeln möglich:

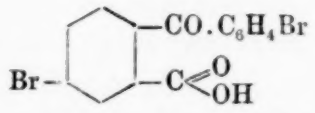


Durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol wurde zu etwa 60% die Säure I isoliert. Stephens[5] hat beide isomere Säuren näher beschrieben. Kohler, Heritage und Burnley[6]

[1] A. ch. [6] **1**, 523 (1884); **14**, 446 (1888).
[2] Ber. **12**, 2126 (1879).
[3] Ann. Chem. **160**, 62 (1871).
[4] Ullmann, Ann. Chem. **380**, 337 (1911).
[5] Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1950 (1921).
[6] Amer. Chem. Journ. **44**, 60 (1910).

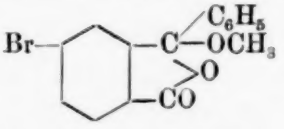
erhielten durch Oxydation von 2,6-Dibrom-3-keto-1-phenyl-2,3-dihydroinden p-Brom-o-benzoyl-benzoesäure vom Schmp. 174°. Diese müßte mit Säure I identisch sein, deren Schmelzpunkt bei 191° liegt. Entweder war also die durch Oxydation erhaltene Säure unrein oder es kommt ihr, wie Stephens[1]) glaubt, die Konstitution der Säure II zu. In diesem Falle müßte aber die Substanz von Kohler und Heritage 2,5-Dibrom-3-keto-1-phenyl-2,3-dihydroinden sein. Jedenfalls entsteht die Säure I in der Hauptmenge, denn auch die analog aus 4-Brom-phthalsäure-anhydrid und Brom-benzol entstehende p-Brom-benzoyl-brom-benzoesäure liefert bei der Ringschließung 2,6-Dibrom-anthrachinon. Daraus folgt ein weiterer Beweis für die Formel I der Benzoyl-brom-benzoesäure. Auch die Konstitution der p-Brom-benzoyl-brom-benzoesäure ist nicht von Anfang an eindeutig, da auch hier zwei isomere Säuren möglich sind.

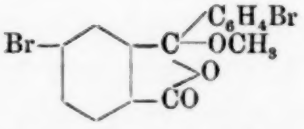
III 

IV 

Es entsteht aber von den beiden Ketonsäuren jedenfalls nur die Säure III in größerer Menge. Die Säure, bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert, gibt als Kondensationsprodukt nach zweimaligem Umkrystallisieren 2,6-Dibrom-anthrachinon, woraus folgt, daß der p-Brom-benzoyl-brom-benzoesäure die Konstitution III zukommen muß. 2,6-Dibrom-anthrachinon war bisher durch Oxydation von 2,6,9,10-Tetrabrom-anthracen und aus Anthrachinon-bis-diazoniumperbromid-(2,6-) durch Erhitzen erhalten worden.

Von der Säure I und III wurden nach den Angaben von G. Egerer und H. Meyer[1]) die ψ-Chloride, (ψ-)Ester (V, VI) und normale Ester dargestellt.

V 

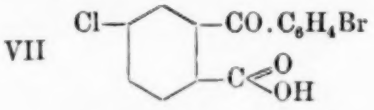
VI 

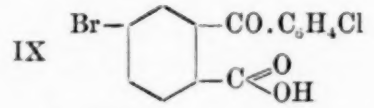
In einzelnen Fällen erhält man bei der Darstellung der (ψ-)Ester ölige Produkte, die oft erst nach sehr langer Zeit krystallisieren und ein Gemisch beider Formen darstellen. Es

[1]) Monatsh. f. Chem. 34, 69 (1913).

sei darauf hingewiesen, daß man manchmal durch Abkühlen des rohen Säurechlorids und des Alkohols auf Temperaturen von 0° und darunter die (ψ-)Ester in reiner Form erhalten kann.

Durch Kondensation von 4-Chlor-phthalsäure-anhydrid mit Brom-benzol und 4-Brom-phthalsäure-anhydrid mit Chlor-benzol erhält man über die entsprechende p-Brom-benzoyl-chlorbenzoesäure bzw. p-Chlor-benzoyl-brom-benzoesäure zwei identische Chlor-brom-anthrachinone. Nach Analogien des auf gleiche Weise gebildeten 2,6-Dichlor-anthrachinons[1]) und 2,6-Dibrom-anthrachinons muß es sich um das 2,6-Chlor-bromanthrachinon handeln. Diese Annahme konnte durch Überführen des Chlor-brom-antrachinons in das bekannte 2,6-Diaminoanthrachinon erhärtet werden. Für die zunächst gebildeten Benzoyl-benzoesäuren sind wieder je zwei Formeln möglich:





Auch hier konnte in jedem Falle nur eine der beiden möglichen Ketosäuren in der Hauptmenge isoliert werden. Da beide Säuren nach dem Ringschluß 2,6-Chlor-brom-anthrachinon lieferten, können diese nur die Konstitution VII und IX haben.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermine Mathiowetz**)

5-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2) (I)

29,9 g Brom-phthalsäure-anhydrid werden in 320 g Benzol gelöst, mit 40 g Aluminiumchlorid unter Rühren und Rückfluß kondensiert. Während 9 Stunden wurde die Temperatur allmählich auf 85° erhöht. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure, Abdestillieren des Benzols, Aufnehmen in Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure wurden 38 g Substanz gewonnen, 95% der Theorie. Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Benzol und Umkrystallisieren aus Toluol wurde die reine Säure vom konstanten Schmp. 191° erhalten.

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 70.

0,2536 g Subst.: 0,1566 g AgBr.
$C_{14}H_9O_3Br$ Ber. 26,2 Gef. 26,3

5-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-ψ-chlorid

2 g Säure werden in 10 ccm Thionylchlorid gelöst und $^1/_2$ Stunde gekocht. Das Chlorid wird aus einem Benzol–Petroläthergemisch umkrystallisiert. Farblose, glänzende Nadeln. Schmp. 189—191°.

0,2400 g Subst.: 0,2457 g AgCl + AgBr gef.
0,2446 g AgCl + AgBr ber.

5-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-ψ-methylester (V)

Das rohe Säurechlorid wird bei Zimmertemperatur in Methylalkohol gelöst und nach kurzem Stehen in Sodalösung gegossen. Der Ester wird filtriert und aus einem Petroläther–Chloroformgemisch umkrystallisiert. Farblose, doppelbrechende Nadeln, die gerade auslöschen; makroskopisch asbestartig. Schmp. 183°. Die Verbindung zeigt die charakteristischen Eigenschaften der ψ-Ester. In konz. Schwefelsäure gibt er eine schwache Gelbfärbung, die auch die freie Säure zeigt, nicht aber der normale Ester. Durch kurzes Aufkochen des ψ-Esters in Methylalkohol, dem ein Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt ist, lagert er sich in den normalen Ester um.

0,2931 g Subst.: 0,2130 g AgJ.
$C_{15}H_{11}O_3Br$ Ber. OCH_3 9,71 Gef. OCH_3 9,6.

5-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester

Aus 3 g reiner Säure, 15 g Methylalkohol und 1,5 g konz. Schwefelsäure in üblicher Weise. Aus Methylalkohol große, farblose, wahrscheinlich monokline Tafeln, Schmp. 129°, löst sich farblos in konz. Schwefelsäure; wurde auch durch Umlagerung des ψ-Esters erhalten.

0,3001 g Subst.: 0,2219 g AgJ.
$C_{15}H_{11}O_3Br$ Ber. OCH_3 9,71 Gef. OCH_3 9,5.

2-Brom-anthrachinon

1 Teil Säure wurde $^1/_2$ Stunde in der achtfachen Menge 20 prozent. Oleums auf 120° erhitzt oder der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure eine Stunde auf 170°. Es wird noch heiß in Wasser gegossen. Ausbeute quantitativ. Rohschmelzpunkt

201°. Nach dem Umkrystallisieren 204°. Mischungsschmelzpunkt unverändert.

5-Brom-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2) (III)

50 g 4-Brom-phthalsäure-anhydrid werden in 75 g Brombenzol unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten gibt man 70 g gepulvertes Aluminiumchlorid dazu. Bereits bei gewöhnlicher Temperatur tritt lebhafte Reaktion ein. Schließlich steigert man die Temperatur während 9 Stunden auf 150°. Das Reaktionsprodukt ist in der Wärme zähflüssig, nach dem Erkalten ist es eine harte Masse. In üblicher Weise aufgearbeitet, erhält man 68 g Säure, 81% der Theorie. Aus der heißen Sodalösung fällt das Natriumsalz der Säure beim Erkalten schön krystallisiert aus. Durch Zusatz von Kochsalzlösung kann noch eine weitere Menge ausgesalzen werden. Nach dem Filtrieren wird mit Salzsäure zersetzt. Der Rohschmelzpunkt der Säure liegt bei 201—204°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Toluol, Xylol oder Benzol erhält man farblose, kurzstengelige bis nadelige Krystalle, die gerade auslöschen, von konstantem Schmp. 207,5—208,5°. Leicht löslich in heißem Xylol und Toluol, weniger gut in Benzol. Aus dem sodaalkalischen Filtrat gewinnt man eine etwas weniger reine Säure, die aber nach wiederholtem Umkrystallisieren den angegebenen Schmelzpunkt erreicht.

0,1520 g Subst.: 0,1490 g AgBr.

$C_{14}H_8O_3Br_2$ Ber. Br 41,66 Gef. Br 41,8.

5-Brom-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-ψ-chlorid

2 g Säure werden mit 10 g Thionylchlorid $^1/_2$ Stunde gekocht. Das Chlorid krystallisiert aus einem Petroläther-Benzol-Gemisch in glänzenden Nadeln. Schmp. 135—139°.

5-Brom-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-ψ-ester (VI)

Das rohe Säurechlorid wird mit einer Eis–Kochsalzmischung gekühlt und in ebenfalls gekühlten Methylalkohol gebracht. Nach kurzem Stehen wird in Sodalösung gegossen. Aus einem Gemisch von Petroläther und Chloroform krystalli-

siert der ψ-Ester in farblosen, doppelbrechenden Nadeln, die gerade auslöschen; makroskopisch asbestartig, Schmp. 132°. In konz. Schwefelsäure gibt der Ester die charakteristische Gelbfärbung; durch Kochen mit Methylalkohol, dem ein Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt ist, wird er in den normalen Ester umgelagert.

0,2105 g Subst.: 0,1246 g AgJ.

$C_{15}H_{10}O_3Br_2$ Ber. OCH_3 7,8 Gef. OCH_3 7,7

5-Brom-4′-brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester.

Aus 3,5 g Säure, 15 g Methylalkohol und 1,5 g konz. Schwefelsäure. Aus Methylalkohol farblose Täfelchen von rhombischem Habitus. Schmp. 122,5°. Derselbe Ester wird auch durch Umlagerung des ψ-Esters erhalten.

0,2440 g Subst.: 0,1415 g AgJ.

$C_{15}H_{10}O_3Br_2$ Ber. OCH_3 7,8 Gef. OCH_3 7,6

Verseifung des Esters: 1 g Ester wurde mit 2,5 g Kaliumhydroxyd, 5 g Wasser und 25 g Alkohol einige Stunden gekocht. Die entstandene Säure wird mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und schmilzt aus Toluol umkrystallisiert bei 208°. Sie ist wie der Pseudoester in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

2,6-Dibromanthrachinon

15 g reine Säure werden mit 150 g konz. Schwefelsäure 1 Stunde auf 150° erhitzt. Das Kondensationsprodukt wird noch heiß in Wasser gegossen und so in gut filtrierbarer Form erhalten. Ausbeute quantitativ. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol Krystalle, die bei 285° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, gut in heißem Benzol oder Amylalkohol, weniger in Eisessig. Die Substanz ist identisch mit 2,6-Dibromanthrachinon. Mischungsschmelzpunkt unverändert.

0,1320 g Subst.: 0,1353 g AgBr.

$C_{14}H_6O_2Br_2$ Ber. Br 43,7 Gef. Br 43,6

5-Chlor-4′-brom-benzophenon-carbonsäure-(2) (VII)

11 g 4-Chor-phthalsäure-anhydrid werden in 20 g Brombenzol gelöst und mit 28 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaktion und Aufarbeitung wird wie üblich vorgenommen.

Aus dem Sodafiltrat salzt man durch Zugabe von Natriumchlorid das Natriumsalz der Säure aus; nach dem Abfiltrieren wird durch Salzsäure etwas weniger reine Säure gefällt. Aus Toluol und Xylol feinste, farblose Nadeln vom Schmp. 201°.

0,2005 g Subst.: 0,1966 g AgCl + AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_5O_3ClBr$: 0,1955 AgCl + AgBr

2,6-Chlor-brom-anthrachinon

1 Teil reine Säure wird mit der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure 1 Stunde auf 150° erhitzt. Nach 2 maligem Umkrystallisieren aus Benzol doppelbrechende Nadeln, die gerade auslöschen, vom konstanten Schmp. 285°.

0,2012 g Subst.: $C_{14}H_6O_2ClBr$.

Ber. AgCl + AgBr 0,2064 g Gef. AgCl + AgBr 0,2075 g

5-Brom-4′-chlor-benzophenon-carbonsäure-(2) (IX)

19 g 4-Brom-phthalsäure-anhydrid werden in 100 g Chlorbenzol gelöst und in üblicher Weise mit 35 g Aluminiumchlorid kondensiert. Auch diese Säure bildet ein gut krystallisierendes Natriumsalz, das beim Erkalten des Sodaauszuges sich abscheidet. Durch Aussalzen ist eine weitere Menge des Natriumsalzes zu gewinnen. Das sodaalkalische Filtrat wird mit Salzsäure gefällt. Die Säure krystallisiert aus Toluol und Xylol in Nadeln und Stengelchen, die gerade auslöschen; Schmp. 203,5°.

0,2100 g Subst.: 0,2057 g AgCl + AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_8O_3ClBr$: 0,2048 g AgCl + AgBr.

2,6-Chlor-brom-anthrachinon

Durch Kondensation der reinen Säure mittels konz. Schwefelsäure erhält man 2,6-Chlor-brom-anthrachinon, das aus Benzol in doppelbrechenden Nadeln krystallisiert, Schmp. 285°. Es ist identisch mit der durch Kondensation der 5-Chlor-4′-brom-benzophenon-carbonsäure-(2) erhaltenen Verbindung. Mischungsschmelzpunkt unverändert.

„Mit Unterstützung der Deutschen Gesellschaft der Wissenschaften und Künste für die tschechoslowakische Republik“.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

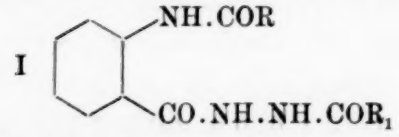
Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate. II

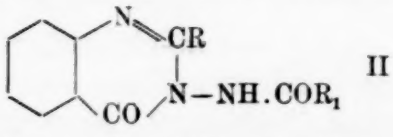
Von **Gustav Heller**

(Nach Versuchen von **Rudolf Mecke**)

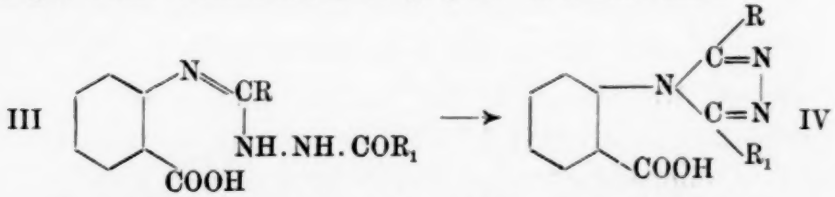
(Eingegangen am 13. Dezember 1929)

Wie früher mitgeteilt[1]), erfahren einige der aus Diacyl-o-aminobenzhydraziden (Formel I) durch Schmelzen erhaltenen

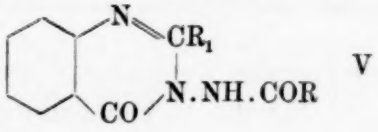




Chinazolonderivate (II) beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge, weniger glatt auch die Hydrazide selbst, eine Umlagerung; sie gehen in Lösung und beim Ansäuern fallen Substanzen von saurem Charakter aus, welche den Ausgangsverbindungen isomer sind. Nach den Eigenschaften der Körper ist kaum eine andere Erklärung möglich, als daß der Chinazolonring sich öffnet (III) und Kondensation in anderem Sinne erfolgt, wobei Triazolderivate (IV) zu erwarten sind.



Diese Formulierung setzt voraus, daß aus den beiden isomeren Verbindungen II und V dieselbe Säure IV entsteht.

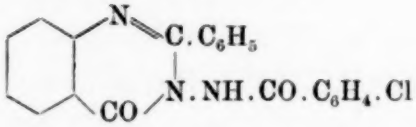


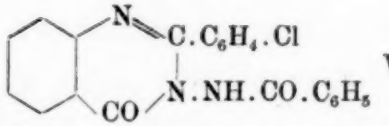
[1]) Dies. Journ. [2] **120**, 49 (1928).

Das war nun auch in dem Falle zutreffend, wenn R und R_1 in Formel I Acetyl und Benzoyl bedeuteten; sowohl aus dem daraus erhaltenen 2-Phenyl-3-acetyl (oder -diacetyl)-amino-4-chinazolon, als auch aus dem isomeren 2-Methyl-3-benzoylaminochinazolon wurde (in letzterem Falle nur in geringer Menge) das gleiche 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol erhalten.

Dagegen zeigte es sich, daß bei Einführung der beiden Acyle p-Chlorbenzoyl und Benzoyl nicht mehr die gleiche, sondern zwei verschiedene Säuren entstanden. Trotzdem ist an der Formel IV festgehalten worden, da zu erwarten stand, daß sich die Unstimmigkeit noch klären würde.

Es wurde zunächst vermutet, daß die Isomerisierung übersichtlicher verlaufen würde, wenn nicht die isomeren Hydrazide, sondern die daraus erhaltenen Chinazolone VI und VII mit Alkali erwärmt wurden.

VI 



VII

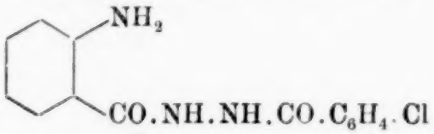
Das war denn auch der Fall. Aus beiden Substanzen wurde durch Erhitzen mit Alkali dasselbe Triazol vom Schmelzpunkt 205° gewonnen. Damit waren dann die Verhältnisse zugunsten der schon angenommenen Art der Umlagerung entschieden. Die Isomerisierung wurde mit den Hydraziden selbst nochmals vorgenommen und festgestellt, daß auch dann die gleiche Säure, allerdings in einem Falle nur in geringer Menge neben anderen Produkten, entsteht.

Die Darstellung der Hydrazide konnte verbessert werden, da sich zeigte, daß bei Anwendung eines Überschusses an o-Aminobenzhydrazid und vorsichtiger Zugabe des Acylchlorids bei mäßiger Temperatur einheitliche Acylderivate erhalten wurden. Irrtümlicherweise ist (dies. Journ. [2] **120**, S. 56 und 57) die Stellung der Acyle vertauscht. Wie früher[1]) bewiesen wurde, tritt bei der Darstellung der erste Acylrest in die Hydrazingruppe und der zweite in die Aminogruppe ein.

[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 40 (1925).

Beschreibung der Versuche

o-Aminobenz-(p)-chlorbenzoylhydrazid[1])



Man versetzt 2,5 g o-Aminobenzhydrazid in 30 ccm Essigester bei 60° tropfenweise mit 1,5 g p-Chlorbenzoylchlorid in 10 ccm Essigester unter gutem Umrühren; es scheidet sich dann salzsaures o-Aminobenz-(p)-chlorbenzoylhydrazid in gut filtrierbarer Form ab. Die mit Essigester ausgewaschene Substanz wird in Wasser gelöst und mit Soda zerlegt. Ausbeute 2 g = 80% der Theorie. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, wie angegeben, 225°.

o-Benzoylaminobenz-(p)-chlorbenzoylhydrazid

Entsteht, wie früher mitgeteilt, durch Benzoylieren der vorigen Verbindung in Pyridin. Die Substanz wurde sowohl durch Behandeln mit verdünnter Säure, als auch mit Sodalösung gereinigt, und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 220° (unter Gasentwicklung) (Gottfried 213°).

2-Phenyl-3-(p)-chlorbenzoylamino-4-chinazolon (Formel VI)

0,7 g Diacylhydrazid wurden so lange im Olbade auf 250° erhitzt, bis nach etwa einer Stunde die Blasenentwicklung beendet war. Die Verbindung ist im allgemeinen leicht löslich, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 212°.

4,142 mg gaben 0,417 ccm N bei 22° und 746 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_2N_3Cl$:		Gefunden:
N	11,19	11,44%

[1]) Früher irrtümlich als (p-Chlorbenzoyl)-o-aminobenzoesäurehydrazid bezeichnet. Dies. Journ. [2] **120**, 56 (1928).

o-Aminobenzbenzoylhydrazid

Unter Anwendung von 2 g o-Aminobenzhydrazid in 25 ccm Essigester und 60° konnte auch hier einheitliches Monohydrazid erhalten werden vom Schmp. 178°, wie früher angegeben.

p-Chlorbenzoyl-o-aminobenzbenzoylhydrazid

Durch Einführung des p-Chlorbenzoylrestes mittels Pyridin wurde die Verbindung aus o-Aminobenzbenzoylhydrazid erhalten und mit verdünnter Säure und Soda gereinigt. Als die Substanz dann aus Essigester krystallisiert wurde, zeigte sie den Schmp. 233° unter Gasentwicklung (Gottfried 175° aus Eisessig). Auch aus Aceton, Chloroform, Benzol mit Ligroin wurde eine den gleichen Verflüssigungspunkt 233° zeigende Verbindung erhalten, während durch Krystallisation aus Eisessig eine Substanz vom Schmp. 217° entstand.

5,878 mg gaben 0,540 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3N_3Cl$:		Gefunden:
N	10,67	10,60 %

2-(p)-Chlorphenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon (Formel VII)

Die Kondensation wurde, wie vorhin, durch Schmelzen durchgeführt und aus Essigester eine Krystallisation in Nadeln vom Schmp. 297° erhalten.

3,46 mg gaben 0,337 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_2N_3Cl$:		Gefunden:
N	11,19	11,21 %

1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-(p)-chlorphenyl-1,3,4-triazol

0,5 g 2-Phenyl-3-(p)-chlorbenzoylamino-4-chinazolon wurden mit 5 ccm 2n-Natronlauge und 10 ccm Wasser auf dem Dampfbade erhitzt, wobei nach etwa 3 Stunden alles gelöst war. Die Flüssigkeit bleibt beim Stehen klar und scheidet auf Zusatz von Essigsäure die umgelagerte Substanz aus (0,3 g = 60 % der Theorie), welche in Alkohol, Eisessig und Essigester leicht löslich war. Aus 50 prozent. Essigsäure wurden farblose Nadeln vom Schmp. 205° erhalten.

2,788 mg gaben 0,284 ccm N bei 24° und 745 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_2N_3Cl$:		Gefunden:
N	11,19	11,47 %

Aus der essigsauren Mutterlauge wurde eine Substanz vom Schmp. 297° erhalten, die aber nach der Bestimmung des Mischschmelzpunktes (Depression von 20°) nicht identisch mit dem ebenfalls bei 297° schmelzenden 2-(p)-Chlorphenyl-3-benzoylamino-4-chinazolen war.

Dasselbe Triazol wurde erhalten, als 0,2 g des isomeren 2-(p)-Chlorphenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon mit 0,25 ccm 2 n-Natronlauge und 5 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Völlige Lösung erfolgte erst beim Kochen. Die nach dem Ansäuern abgeschiedene und aus Essigsäure krystallisierende Substanz schmolz ebenfalls bei 205° und erwies sich als identisch mit der aus dem isomeren Chinazolon entstandenen (Mischschmelzpunkt). Aus der Mutterlauge wurde keine andere Substanz erhalten.

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der II. Universität zu Moskau (Prof. Nametkin)

Über die Ester der halogenierten Alkohole

(II. Mitteilung)

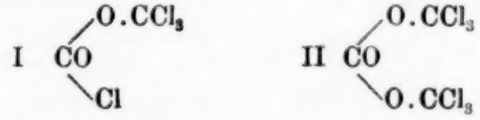
„Über die Reaktionen der Ester, die die Trichlormethoxylgruppe enthalten"

Von **Wssewolod Nekrassow** und **N. Melnikow**

(Eingegangen am 9. Januar 1930)

In einer früheren Abhandlung hat einer von uns[1]) nachgewiesen, daß bei Darstellung von substituierten Estern der Kohlensäure aus den entsprechenden Alkoholen und Phosgen, das letztere am bequemsten durch Chlorkohlensäuretrichlormethylester (I) ersetzt werden kann. Es wurde darin erwähnt, daß die Entstehung von Phosgenderivaten aus der Verbindung mit der $O.CCl_3$-Gruppe nicht ganz klar ist. Zur Lösung dieser Frage wurden von uns einige Reaktionen bei analogen Verbindungen untersucht und die Ergebnisse in vorliegender Abhandlung zusammengefaßt.

Zu den Substanzen, die die $-O.CCl_3$-Gruppe enthalten, gehören zunächst sogenannte „Phosgenpolymere": das oben erwähnte Trichlormethylchlorcarbonat („Diphosgen") I, und Hexachlordimethylcarbonat („Triphosgen") II:



Diese beiden Verbindungen zerfallen bei hoher Temperatur, indem sie quantitativ Phosgen bilden. Dem Anscheine nach ist diese Depolymerisation nicht umkehrbar, da es in keinem Falle gelungen ist, die direkte Umwandlung des Phosgens in

[1]) W. Nekrassow und J. Komissarow, dies. Journ. [2] 123, 160 (1929).

„Diphosgen“ oder „Triphosgen“ zu erzielen.[1]) Für den betreffenden Zerfall ist das Erhitzen bis zu 250—300°, Einwirkung von ultravioletten Strahlen, oder die Gegenwart von Katalysatoren (wie Tonerde, aktive Kohle, Eisenoxyd) erforderlich. Bei gewöhnlicher Destillation des „Diphosgens“ (Sdp. 128°) und sogar des „Triphosgens“ (Sdp. 206°) wird jedoch nur ein geringer Teil der letzteren in monomolekulares Phosgen übergehen.

Desto sonderbarer ist es, daß die „Phosgenpolymeren“ bei einigen Reaktionen, die in der Kälte in wäßriger und sogar in alkalischer Lösung durchgeführt werden, dieselben Produkte wie die des Phosgens bilden. Diese Eigentümlichkeit des Carbonats I wurde schon von Hentschel[2]) bemerkt. Einige Patente[3]) weisen ebenfalls darauf hin, daß die Reaktionsprodukte des Phosgens mit stickstoffhaltigen heterocyclischen Basen und auch mit Aldehyden dieselben bleiben wie bei dem Ersatz des Phosgens durch Verbindungen I oder II. Die Frage über den Mechanismus solcher Reaktionen von Phosgenderivaten blieb noch offen.

Unsere unten erwähnten Versuche ergaben folgende Resultate:

1. Bei der Einwirkung von Alkoholen auf „Diphosgen“ tritt zuerst nur ein Alkoholmolekül auf 1 Mol. „Diphosgen“ in die Reaktion ein, dabei entsteht unter heftiger Wärmeentwicklung das entsprechende Alkyltrichlormethylcarbonat nach der Gleichung:

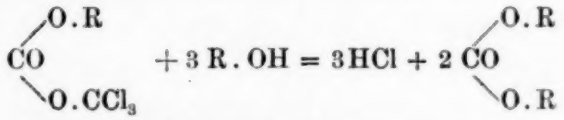
$$\begin{matrix} Cl \\ CO \\ O.CCl_3 \end{matrix} + R.OH = HCl + \begin{matrix} OR \\ CO \\ O.CCl_3 \end{matrix} \qquad (1)$$

Auf diese Weise sind Methyl-, Äthyl- und Isoamyltrichlormethylcarbonate erhalten worden; das erste ist schon früher synthesiert[4]), das zweite und dritte aber sind noch nicht beschrieben worden. Diese Verbindungen sind in

[1]) Hood, Murdock, Journ. physical. Chemistry **23**, 498 (1919).
[2]) Hentschel, dies. Journ. **36**, 99, 209, 305 (1887).
[3]) D.R.P. 109933, 114025, 121223.
[4]) Grignard, Rivat, Urbain, Compt. rend. **169**, 1143 (1919); Kling, Florentin, Jacob, Compt. rend. **170**, 111 (1920).

Wasser unlöslich und werden durch Alkali in der Kälte nicht zerlegt.

2. Der Überschuß von Alkoholen reagiert mit Alkyltrichlormethylcarbonaten nur beim Erhitzen. Bei 3 Mol Akohol auf 1 Mol Carbonat erscheint als einziges Reaktionsprodukt das Dialkylcarbonat nach der Gleichung:

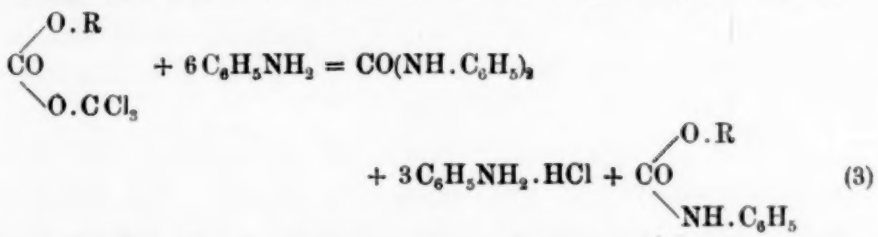


$$\mathrm{CO(O.R)(O.CCl_3)} + 3\,\mathrm{R.OH} = 3\,\mathrm{HCl} + 2\,\mathrm{CO(O.R)_2} \qquad (2)$$

Auf diese Weise verschwindet die Atomgruppierung $-\mathrm{O.CCl_3}$ bei dieser Reaktion. Die Aufklärung dieser Tatsache wird weiter erläutert.

Falls die Menge des Alkohols für die Reaktion (2) ungenügend ist, bleibt ein Teil des Ausgangscarbonats unverändert; es bildet sich Dialkylcarbonat und Spuren von Alkylchlorcarbonat. Es ist zu beachten, daß bei dieser Reaktion der Isoamylalkohol bedeutend energischer und rascher als Methyl- und Äthylalkohol einwirkt.

3. Das Anilin reagiert sehr energisch in Ätherlösung mit Alkyltrichlormethylcarbonaten unter Bildung von Diphenylharnstoff, salzsaurem Anilin und Alkylphenylurethan:

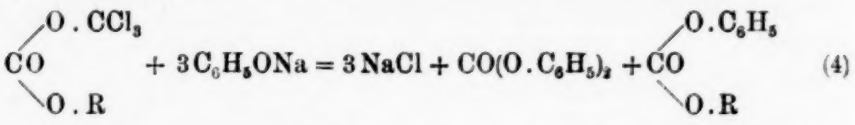


$$\mathrm{CO(O.R)(O.CCl_3)} + 6\,\mathrm{C_6H_5NH_2} = \mathrm{CO(NH.C_6H_5)_2} + 3\,\mathrm{C_6H_5NH_2.HCl} + \mathrm{CO(O.R)(NH.C_6H_5)} \qquad (3)$$

Wenn die Menge des Anilins für die Reaktion (3) nicht genügend ist, tritt ein Teil des Carbonats nicht in die Reaktion, dabei wird die Bildung von Spuren Alkylchlorcarbonats beobachtet.

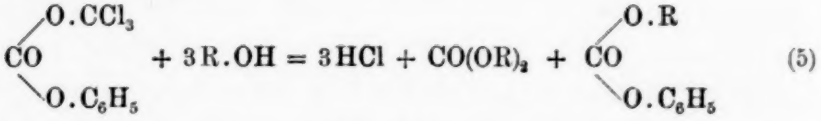
4. Ganz analog der Reaktion (1) bildet „Diphosgen“ in wäßriger Lösung unter Einwirkung von Natriumphenolat zuerst Phenyltrichlormethylcarbonat, $\mathrm{C_6H_5.O.CO.O.CCl_3}$. Beim Erwärmen in wäßriger Lösung mit Überschuß von Phenolat entsteht das Diphenylcarbonat nach der Gleichung (2), mit Anilin aber erhält man alle der Gleichung (3) entsprechenden Produkte.

5. Die Einwirkung von Natriumphenolat auf Alkyltrichlormethylcarbonate geht nach der folgenden Gleichung:



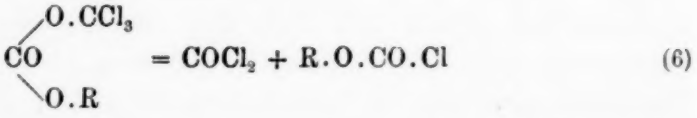
$$\mathrm{CO(O.CCl_3)(O.R)} + 3\,\mathrm{C_6H_5ONa} = 3\,\mathrm{NaCl} + \mathrm{CO(O.C_6H_5)_2} + \mathrm{CO(O.C_6H_5)(O.R)} \qquad (4)$$

Ebenso verläuft die Einwirkung von Alkohol auf Phenyltrichlormethylcarbonat:



$$\mathrm{CO(O.CCl_3)(O.C_6H_5)} + 3\,\mathrm{R.OH} = 3\,\mathrm{HCl} + \mathrm{CO(OR)_2} + \mathrm{CO(O.R)(O.C_6H_5)} \qquad (5)$$

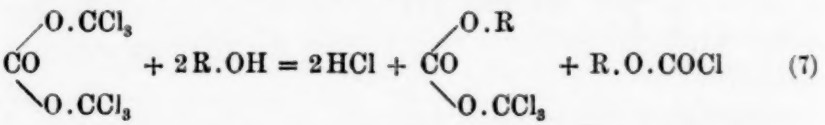
6. Beim Erhitzen der Alkyltrichlormethylcarbonate werden sie teilweise nach der Gleichung:



$$\mathrm{CO(O.CCl_3)(O.R)} = \mathrm{COCl_2} + \mathrm{R.O.CO.Cl} \qquad (6)$$

zerlegt. Dieser Zerfall beginnt bei etwa 140°. Die Vergrößerung des Radikals vermindert die Beständigkeit des Carbonats. Also beim zweistündigen Erhitzen bis zu 170° wird etwa ein Viertel der Gesamtmenge des Carbonats mit Methylgruppe, und ein Drittel solcher mit Äthylgruppe zerlegt, das Isobutylcarbonat aber zerfällt fast völlig. Phenyltrichlormethylcarbonat zerfällt völlig nach der Gleichung (6) beim Erhitzen bis zu 210° im Verlauf von 3 Stunden.

7. Das „Triphosgen" bildet bei Einwirkung von Anilin nur Diphenylharnstoff und salzsaures Anilin. Mit Alkoholen reagiert das „Triphosgen" beim Erhitzen; dabei werden zuerst Alkyltrichlormethylcarbonat und Alkylchlorcarbonat:



$$\mathrm{CO(O.CCl_3)_2} + 2\,\mathrm{R.OH} = 2\,\mathrm{HCl} + \mathrm{CO(O.R)(O.CCl_3)} + \mathrm{R.O.COCl} \qquad (7)$$

gebildet. Bei der Reaktion mit Überschuß von Natriumphenolat liefert „Triphosgen" nur Diphenylcarbonat, $\mathrm{CO(O.C_6H_5)_2}$. Beim Überschuß von „Triphosgen" wird ein Teil des letzteren nicht verbraucht; in diesem Falle werden außerdem dem Anschein nach Spuren von Phenyltrichlormethylcarbonat gebildet.

Somit wurde in keinem Falle das Eintreten in die Reaktion eines bzw. zweier Chloratome der Gruppe $-O.CCl_3$, ohne gleichzeitigen Zerfall des Moleküls beobachtet. Beim Überschuß des Ausgangscarbonats bleibt ein Teil desselben unverbraucht[1]), der in die Reaktion eintretende Teil aber verliert stets völlig die Gruppe $-O.CCl_3$.

Kling und Florentin[2]) haben den Versuch gemacht, die Bildung der Phosgenderivate bei Reaktionen von „Phosgenpolymeren" aufzuklären. Sie lassen eine Tautomerisation in unbeständige Zwischenprodukte mit vierwertigem Sauerstoff vom Typus III oder IV zu:

III $X.CO-O=CCl_2$ (Cl)

IV $X.CO-O=CCl_2$ (Cl)

Solche Tautomere sollen nach Kling und Florentin in Säurechlorid und Phosgen leicht zerfallen, nämlich im Falle des „Diphosgens" in zwei Phosgenmoleküle. Einen indirekten Nachweis auf das Vorhandensein einer ähnlichen Tautomerisation sehen Kling und Florentin in der von ihnen bemerkten niedrigerer Molekularrefraktion dieser Stoffe im Vergleich mit der berechneten.

Unserer Ansicht nach wird jedoch die Bildung von Zwischenprodukten so wenig wahrscheinlicher Typen III bzw. IV durchaus nicht durch die beobachteten Tatsachen gestützt und ist zur Erklärung der letzteren nicht erforderlich. Die gefundene Molekularrefraktion für Trichlormethoxylverbindungen unterscheidet sich oft von der berechneten nur um eine unbedeutende Größe und weicht von ihr nach einer oder anderer Seite ab. Außerdem ist die Depolymerisation, beispielsweise des „Diphosgens", wie oben erwähnt, eine nicht umkehrbare Reaktion; folglich vermögen Alkohole oder Amine, indem sie das entstehende Phosgen binden, diese Reaktion nicht zu beschleunigen.

Bei üblichen Reaktionen von Trichlormethoxylverbindungen mit Alkoholen, Aminen usw. erfolgt zuerst zweifellos der bei

---

[1]) Somit kann die katalytische Beschleunigung des Zerfalls dieser Stoffe (unter Bildung von Phosgen) nicht stattfinden.

[2]) Kling u. Florentin, Compt. rend. 172, 63 (1921).

Alkylkohlenester vielfach zu beobachtende einfache Austausch von Radikalen. Somit wird z. B. aus Isoamyltrichlormethylcarbonat und Isoamylalkohol

$$\begin{matrix} \diagup O.CCl_3 \\ CO \\ \diagdown O.C_5H_{11} \end{matrix} + C_5H_{11}OH = CO(O.C_5H_{11})_2 + CCl_3.OH \qquad (8)$$

Di(isoamyl)carbonat und Trichlormethylalkohol gebildet. Der letztere wird, wie alle α-halogenierten Alkohole, sofort zerfallen und HCl und Phosgen liefern, das mit Alkoholüberschuß reagiert. Ebenso führt die heftiger verlaufende Einwirkung von Anilin zur Bildung des Phenylurethans und wieder des Trichlormethylalkohols, und das nach dem Zerfall des letzteren gebildete Phosgen liefert seinerseits den Diphenylharnstoff. Auf diese Weise finden alle untersuchten Reaktionen eine einfache Aufklärung.

Die Leichtigkeit der Verdrängung eines Radikals durch andere hängt von der relativen Größe und Gewichte desselben, und auch von der Aktivität des einwirkenden Moleküls ab. In der Tat verdrängt das Anilin sofort die Gruppe $-O.CCl_3$, das Phenolat auch ziemlich rasch, der Isoamylalkohol dagegen sehr langsam und die Methyl- und Äthylalkohole reagieren nur bei einer so hohen Temperatur und dauerndem Erhitzen, daß unter den betreffenden Bedingungen die einfache thermische Zersetzung des Trichlormethylcarbonats möglich ist.

Dem Anscheine nach reagieren die Trichlormethylester der Trichloressig- und Oxalsäure[1]) nach demselben Schema. Also werden bei Einwirkung von Wasser auf Trichlormethyltrichloracetat, $CCl_3CO.O.CCl_3$, Trichloressigsäure, Phosgen und HCl gebildet.[2]) Das Entstehen von Kohlenoxyd aus Dichlormethylchlorcarbonat[3]), $Cl.CO.O.CHCl_2$ durch Hydrolyse oder Alkoholyse ist ebenso völlig klar. Wenn die Chloratome der Gruppe $-O.CHCl_2$ mit Alkali oder Alkohol vor der Verseifung des Esters reagierten, so müßten dabei Ameisensäure

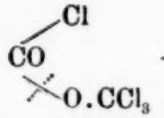
[1]) Elbs u. Kratz, dies. Journ. [2] 55, 503 (1897); Cahours, Ann. Chem. 64, 313 (1847).

[2]) Elbs u. Kratz, a. a. O.

[3]) Kling, Florentin, Lassieur u. Schmutz, Compt. rend. 169, 1166 (1919).

oder ihre Ester gebildet werden. Es ist jedoch ersichtlich, daß auch in diesem Falle zuerst der Dichlormethylalkohol, der unter Abspaltung von HCl das unbeständige Formylchlorid und ferner Kohlenoxyd liefert, gebildet wird. Endlich geben Pentachloräthylester der verschiedenen Säuren[1]) bei vielen Reaktionen Trichloressigsäurederivate infolge der HCl-Abspaltung aus dem zuerst entstandenen Pentachloräthylalkohol. Eine ganz analoge HCl-Abspaltung wird bekanntlich bei der Hydrolyse aller α-halogenierten Äther beobachtet.

Die oben erwähnte Tautomerisation nach Kling und Florentin könnte nur den thermischen Zerfall der Ester der α-halogenierten Alkohole erklären; dennoch gibt es auch in diesen Fällen eine andere Deutung. Es ist bekannt, daß die „Phosgenpolymeren" und analoge Verbindungen stets wenigstens eine ganz geringe Menge von freiem Chlorwasserstoff enthalten. Es ist anzunehmen, daß der letztere bei erhöhter Temperatur die Estermoleküle spaltet; z. B. sollte im Falle des Trichlormethylchlorcarbonats dabei Phosgen und Trichlormethylalkohol gebildet werden.



$$+ HCl = COCl_2 + CCl_3OH.$$

Das beim Zerfall des Trichlormethylalkohols entstehende HCl vermag ferner immer neue und neue Moleküle des Ausgangscarbonats spalten. Mittels des betreffenden Schemas ist die teilweise Bildung von $COCl_2$ und CCl_4 bei Destillation des Hexachlordimethyläthers, $CCl_3.O.CCl_3$ und auch die anderen analogen Reaktionen der thermischen Zersetzung[2]) leicht zu erklären.

Beschreibung der Versuche

1. Die Umsetzung des „Diphosgens" mit Methylalkohol

Bei allen Versuchen wurde das frisch destillierte „Diphosgen" vom Sdp. 126—127° bei 745 mm gebraucht.

---

[1]) Müller, Ann. Chem. **258**, 65 (1890); Malaguti, Berzel. Jahresb. **26**, 759 (1840).

[2]) de Sonay, Bull. Acad. Roy. Belg. **26**, 629 (1894).

Zu 100 g „Diphosgen“ wurden unter ständigem Schütteln und Abkühlung 17 g reinen CH_3OH zugetropft; bei der Reaktion wurde heftige Erwärmung und HCl-Entwicklung beobachtet. Nach der Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zu 80° 20—30 Minuten erwärmt und nach dem Erkalten einer Vakuumfraktionierung unterworfen. Nach dreimaliger Destillation wurden 60 g reinen Methyltrichlormethylcarbonats, das eine farblose Flüssigkeit mit schwachem, erstickendem und reizendem Geruch darstellte, gewonnen.

Sdp. 57—58° bei 17 mm. $d_4^{17} = 1{,}5228$. $n^{17} = 1{,}4487$.

Berechnet: MR. = 33,97. Gefunden: MR. = 34,07.

(Grignard[1]) gibt für diese Verbindung Sdp. 59,5—60° bei 16 mm, $d^{17} = 1{,}525$ und $n^{17} = 1{,}4496$.)

Chlorbestimmung nach Stepanow

0,2798 g verbrauchten bei der Titrierung 43,1 ccm 0,1 n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_3H_3O_3Cl_3$:		Gefunden:
Cl	55,04	54,62 %

Durch weiter fortgesetzte Destillationen ist es nicht gelungen, den Chlorgehalt zu erhöhen.

2. Die Umsetzung des „Diphosgens“ mit Athylalkohol

Zu 100 g Diphosgen wurden 23 g absoluten Äthylalkohols zugefügt; die Reaktion verlief unter denselben Bedingungen und war ebenso von heftiger Selbsterwärmung und HCl-Entwicklung begleitet. Nach $^1/_2$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und viermaliger Fraktionierung im Vakuum wurden 80 g reines, seinem Aussehen und Geruche nach dem oben beschriebenen äußerst ähnlichen Äthyltrichlormethylcarbonat gewonnen.

Sdp. 78° bei 19 mm. $d_4^{20} = 1{,}4205$. $n^{20} = 1{,}4450$.

Berechnet: MR. = 38,33. Gefunden: MR. = 38,88.

0,5147 g gaben 0,4333 g CO_2 und 0,1157 g H_2O.

0,1545 g verbrauchten bei der Titrierung 22,84 ccm 0,1-n-$AgNO_3$ mit Faktor 0,9854.

[1]) Grignard, Rivat u. Urbain, a. a. O.

Berechnet für $C_4H_5O_3Cl_3$:		Gefunden:
C	23,14	22,96 %
H	2,41	2,52 „
Cl	51,33	51,66 „

3. Die Umsetzung des „Diphosgens“ mit Isoamylalkohol

Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt, dabei wurden auf 100 g Diphosgen 44 g Isoamylalkohol (Sdp. 129° bei 751 mm) benutzt. Das Eintreten einer Erwärmung wurde auch hier beobachtet; sie war aber viel schwächer als bei den niederen Alkoholen. Nach viermaliger Fraktionierung wurden 95 g reines Isoamyltrichlormethylcarbonat gewonnen.

Sdp. 120° bei 23 mm. $d_4^{20} = 1{,}2644$. $n^{20} = 1{,}4466$.
Berechnet: MR. = 52,42. Gefunden: MR. = 52,69.

0,2393 g gaben 0,2967 g CO_2 und 0,0902 g H_2O.
0,2489 g verbrauchten bei der Titrierung 29,8 ccm 0,1-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_7H_{11}O_3Cl_3$:		Gefunden:
C	33,66	33,82 %
H	4,41	4,22 „
Cl	42,69	42,46 „

4. Die Zersetzung des Methyltrichlormethylcarbonats durch Hitze

Die abgewogene Menge des Carbonats wurde im Kolben am Rückflußkühler im Ölbade erhitzt und das entwickelte Phosgen in einer ätherischen Lösung von Anilin aufgefangen. Nach Beendigung des Versuches wurde der gebildete Diphenylharnstoff getrocknet, gewogen und durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes identifiziert. Unter diesen Bedingungen ergaben 11,6 g Carbonat nach zweistündigem Erhitzen bis gegen 170° 2,6 g Diphenylharnstoff, was dem Zerfall von etwa $^1/_4$ der Gesamtmenge des Carbonats entspricht (unter 170° ging der Zerfall sehr langsam vor sich). Der Kolbenrückstand erwies sich als ein Gemisch des Ausgangscarbonats mit einer geringen Menge von Methylchlorcarbonat.

5. Die Zersetzung des Äthyltrichlormethylcarbonats beim Erhitzen

Unter denselben Bedingungen ergaben 14 g Carbonat beim Erhitzen bis auf 170° 2 Stunden lang 4,7 g Diphenylharnstoff, was dem Zerfall von mehr als $^1/_3$ des Carbonats entspricht. Die Entwicklung des Phosgens begann schon bei 140°. Der Rückstand erwies sich als ein Gemisch von Ausgangscarbonat und Äthylchlorcarbonat.

6. Die Zersetzung des Isoamyltrichlormethylcarbonats beim Erhitzen

12,5 g Carbonat ergaben nach zweistündigem Erhitzen bis auf 170° 9,2 g Diphenylharnstoff, was dem Zerfall fast der Gesamtmenge des Carbonats entspricht. Auch in diesem Falle begann der Zerfall bei etwa 140°. Der Rückstand stellte fast reines Isoamylchlorcarbonat vom Sdp. 151° dar. [Nach Rose[1]) hat diese Verbindung den Sdp. 153,4°.]

7. Die Einwirkung von Methylalkohol auf Methyltrichlormethylcarbonat

Bei dem Vermischen von 18 g frisch destilliertem $CH_3O.COOCCl_3$ mit 4,6 g Methylalkohol (1 Mol : $1^1/_2$ Mol) läßt sich keine Reaktion beobachten. Erst beim Erhitzen des Gemisches beginnt die HCl-Entwicklung. Nach dreistündigem Erhitzen und Fraktionierung werden wenig Methylchlorcarbonat, einige Gramm Dimethylcarbonat und etwa 3 g Ausgangscarbonat erhalten.

8. Die Einwirkung von Äthylalkohol auf Äthyltrichlormethylcarbonat

Das Gemisch von 10 g frisch destilliertem $C_2H_5OCOOCCl_3$ mit 7 g absolutem Weingeist (1 Mol : $1^1/_2$ Mol) beginnt beim Erhitzen HCl zu entwickeln. Nach dreistündigem Erhitzen und Destillieren wird ein Teil des Ausgangscarbonats und Diäthylcarbonat mit Spuren von Äthylchlorcarbonat gewonnen.

---

[1]) Rose, Ann. Chem. 205, 230 (1880).

9. Die Einwirkung von Isoamylalkohol auf Isoamyltrichlormethylcarbonat

Für die Reaktion wurden 12,5 g frisch destillierten $C_5H_{11}OCOOCCl_3$ und 13 g Isoamylalkohol (1 Mol : 3 Mol) benutzt. Beim Erhitzen beginnt eine heftige HCl-Entwicklung und nach 2 Stunden ist die Reaktion vollendet. Das Reaktionsprodukt besteht völlig aus Di-isoamyl-carbonat. Nach zweimaliger Fraktionierung wurden 14,5 g desselben vom Sdp. 228° bei 751 mm (unkorr.) oder 232,5° (korr.) erhalten.[1])

10. Die Einwirkung von Anilin auf Methyltrichlormethylcarbonat

Zu 30 g in 250 ccm Äther gelöstem, frisch destilliertem Carbonat wurde die Lösung von 41 g Anilin (3 Mol Anilin auf 1 Mol Carbonat) ebenfalls in 250 ccm Äther zugetropft. Die Reaktion verläuft sehr energisch (man muß kühlen); ein weißer Niederschlag scheidet sich in reichlicher Menge aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch über Nacht stehen gelassen, dann der Niederschlag filtriert, mit Äther gewaschen, getrocknet (Ausbeute 40 g) und mit Wasser behandelt. Der in Wasser ungelöste Teil (etwa 13 g) ist Diphenylharnstoff vom Schmp. 235°, wie von Hentschel[2]) angegeben. Die Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Der in Wasser gelöste Teil erwies sich sich als salzsaures Anilin. Aus der Ätherlösung wurden, nach Entfernung des Äthers und Destillation, wenig (etwa 2 g) Methylcarbonat, etwa 12 g Ausgangscarbonat (der Überschuß) und eine höher siedende Fraktion vom Sdp. 140—141° bei 12 mm gewonnen. Diese letzte Fraktion krystallisierte nach dem Erkalten. Nach zweimaliger Destillation und dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt scharf bei 46° und wurde als Methyl-N-phenylurethan, $CH_3OCONHC_6H_5$, identifiziert. (In der Literatur[3]) ist für diese Substanz der Schmp. 46° angegeben.)

---

[1]) Kogermann und Kranig (Chem. Zentralbl. 1928, II, 2551) geben für Di-isoamyl-carbonat den Sdp. 233° (korr.) an.

[2]) Hentschel, dies. Journ. [2] 27, 499 (1883).

[3]) Hentschel, Ber. 18, 978 (1885).

0,1828 g gaben 14,55 ccm N bei 11° und 748 mm.

Berechnet für $C_8H_9O_2N$:		Gefunden:
N	9,27	9,28 %

11. Die Einwirkung von Anilin auf Äthyltrichlormethylcarbonat

Unter denselben Bedingungen wurden 19 g Carbonat und 56 g Anilin (6 Mol Anilin auf 1 Mol Carbonat) zur Reaktion gebracht. Aus dem Niederschlage wurden 16 g Diphenylharnstoff vom Schmp. 234,5° erhalten. Die Ätherlösung enthielt nur Äthyl-N-phenylurethan, $C_2H_5OCONHC_6H_5$, das nach drei Krystallisationen aus Alkohol einen scharfen Schmp. 50° und Sdp. 152° bei 17 mm zeigte. Ausbeute 10 g. (Nach Literaturangaben[1]) hat das Urethan den Schmp. 51—52°.)

0,1298 g gaben 9,50 ccm N bei 11° und 743 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$:		Gefunden:
N	8,48	8,47 %

12. Die Einwirkung von Anilin auf Isoamyltrichlormethylcarbonat

Die Reaktion wurde mit 21 g Carbonat und 39 g Anilin (5 Mol Anilin auf 1 Mol Carbonat) durchgeführt. Aus dem Niederschlage (38 g) wurden 12,5 g Diphenylharnstoff erhalten. Die Ätherlösung lieferte einen krystallinischen Rückstand, der durch Destillation in wenig Ausgangscarbonat und etwa 10 g Isoamyl-N-phenylurethan geschieden wurde. Das Urethan (aus Alkohol umkrystallisiert) hatte den Schmp. 55—56° und den Sdp. 174° bei 17 mm.

0,2078 g gaben 12,5 ccm N bei 12° und 735 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
N	6,76	6,85 %

13. Die Einwirkung von Natriumphenolat auf Methyltrichlormethylcarbonat

Zu 12 g Phenol und 5,3 g Ätznatron, in 25 ccm Wasser gelöst, wurden 12 g $CH_3OCOOCCl_3$ zugefügt (1 Mol Carbonat

[1]) Weddige, dies. Journ. [2] **10**, 207 (1874); Thiele u. Pickard, Ann. Chem. **309**, 193 (1900).

auf 2 Mol Phenolat). Beim Schütteln wurde eine schwache Erwärmung beobachtet. Das krystallinische Reaktionsprodukt ist mit Öl durchtränkt. Die Krystalle wurden abgesaugt; nach Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 7 g davon gewonnen mit dem Schmp. 78°, der den Literaturangaben[1]) für Diphenylcarbonat entspricht. Die Mischprobe ließ keine Schmelzpunktsdepression beobachten. Das ölige Reaktionsprodukt wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum bei 17 mm destilliert; dabei wurden zwei Hauptfraktionen: 57—58° etwa 2 g (Ausgangscarbonat) und 103—104° etwa 2,5 g (dem Anscheine nach Phenylmethylcarbonat) erhalten.

14. Die Umsetzung des „Diphosgens" mit Natriumphenolat

Zur erkalteten Lösung von 23,5 g Phenol und 10 g Ätznatron in 75 ccm Wasser wurden allmählich, unter energischem Schütteln, 50 g „Diphosphen" zugefügt. Es wurde schwache Erwärmung beobachtet; das zuerst ölige Reaktionsprodukt krystallisierte bald. Die Krystalle wurden auf Tontellern getrocknet und dreimal aus Äther umkrystallisiert. Die reine Substanz stellt schöne, farblose, schwach riechende Nadeln dar vom Schmp. 70,5°. Nach der Analyse erwies sich die Substanz als Phenyltrichlormethylcarbonat, $C_6H_5.O.CO.O.CCl_3$.

0,3101 g gaben 0,4226 g CO_2 und 0,0565 g H_2O.
0,1321 g verbrauchten bei der Titrierung 15,55 ccm 0,1-n-$AgNO_3$.
0,1028 g „ „ „ „ 12,04 ccm 0,1-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_8H_5O_3Cl_3$:		Gefunden:		
C	37,57	37,17	—	%
H	1,96	2,04	—	„
Cl	41,68	41,74	41,13	„

Diese Verbindung ist von Kling[2]) und Mitarbeitern erhalten worden; diese Autoren geben ihr den Schmp. 66°, sie haben aber weder ihre Eigenschaften, noch die Resultate der Analysen mitgeteilt.

---

[1]) Bischoff u. Hedenström, Ber. 35, 3434 (1902).
[2]) Kling, Florentin, Lassieur u. Schmutz, a. a. O.

15. Die Zersetzung des Phenyltrichlormethylcarbonats beim Erhitzen

15 g Carbonat wurden auf dem Ölbade am Rückflußkühler erhitzt und das entwickelte Phosgen in Anilinlösung aufgenommen. Der Carbonatzerfall beginnt erst bei 180°. Bei 210° war das gesamte Carbonat nach 3 Stunden zersetzt. Man erhielt dabei 12 g Diphenylharnstoff. Der Kolbenrückstand — dunkle Flüssigkeit — ging bei der Vakuumdestillation fast völlig bei 82° (15 mm) über. 8,5 g reine Substanz wurden gewonnen, die nach Siedepunkt und Analyse Phenylchlorcarbonat, C_6H_5OCOCl, darstellte. [Für dieses Carbonat wurde als Sdp. 97—98° bei 25 mm angegeben.[1])]

0,1390 g verbrauchten bei der Titrierung 8,5 ccm 0,1-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_7H_5O_2Cl$:	Gefunden:
Cl 22,66	22,49 %

16. Die Einwirkung von Isoamylalkohol auf Phenyltrichlormethylcarbonat

Es wurden 12,2 g $C_6H_5OCOOCCl_3$ mit 13 g $C_5H_{11}OH$ zur Reaktion gebracht (3 Mol Alkohol auf 1 Mol Carbonat). Beim Erhitzen beginnt allmählich die HCl-Entwicklung. Beim Fraktionieren des Produktes gelang es, das Diisoamylcarbonat (Sdp. 122° bei 16 mm) und die höhersiedende Fraktion (Sdp. 148° bei 16 mm), dem Anscheine nach Phenylisoamylcarbonat, abzutrennen.

17. Die Einwirkung von Anilin auf Phenyltrichlormethylcarbonat

Zur Lösung von 6,2 g Carbonat in 100 ccm Ather wurden unter Schütteln und Abkühlung 13,5 g Anilin in 150 ccm Äther zugesetzt (6 Mol Anilin auf 1 Mol Carbonat). Es wurde eine bedeutende Erhitzung und Ausscheidung eines voluminösen weißen Niederschlages beobachtet. Nach einigen Stunden wurde der Niederschlag filtriert und erwies sich nach dem Auswaschen mit Wasser als reiner Diphenylharnstoff (4,5 g). Aus der Äther-

[1]) Barral u. Morel, Bull. [3] **21**, 727 (1899).

lösung wurden 4,7 g Phenyl-N-phenylurethan, $C_6H_5.O.CO.NH.C_6H_5$, vom Schmp. 126° gewonnen [Morel[1]) gibt für diese Substanz den Schmp. 125,5° an).

0,2197 g gaben 13,0 ccm N bei 12° und 738 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
N	6,57	6,77 %

18. Die Einwirkung von Natriumphenolat auf Phenyltrichlormethylcarbonat

Zur Lösung von 2,8 g Phenol und 1,2 g Ätznatron in 20 ccm Wasser wurden 2 g Carbonat zugesetzt (1 Mol Carbonat auf 3 Mol Phenolat). Die Mischung wurde auf dem Wasserbade unter heftigem Umschütteln erhitzt. Die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle von Diphenylcarbonat (3,5 g) hatten nach einer Krystallisation aus Alkohol einen scharfen Schmp. 78°. Die Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

19. Die Umsetzung von Isoamylalkohol mit „Triphosgen"

10 g frisch umkrystallisiertes, fein zerriebenes „Triphosgen" (Schmp. 78°) wurden mit 4,4 g Isoamylalkohol gemischt ($1^1/_2$ Mol Alkohol auf 1 Mol „Triphosgen"). Leicht gelbgefärbte Mischung entwickelte beim Erhitzen auf dem Wasserbade reichlich Chlorwasserstoff mit etwas Phosgen. Aus dem flüssigen Reaktionsprodukt gelang es, 4 g Isoamylchlorcarbonat, $C_5H_{11}OCOCl$ (Sdp. 60° bei 15 mm und 153° bei 751 mm) und 7,5 g Isoamyltrichlormethylcarbonat (Sdp. 113° bei 15 mm) zu erhalten.

20. Die Umsetzung von Anilin mit „Triphosgen"

Zur Lösung von 3 g „Triphosgen" in 100 ccm Äther wurden 11,3 g Anilin in 50 ccm Äther zugetropft (12 Mol Anilin auf 1 Mol Triphosgen). Die Reaktion war von erheblicher Temperaturerhöhung begleitet. Der Niederschlag lieferte (nach Auswaschen mit Wasser) 4,5 g Diphenylharnstoff (Schmp. 233°); es

[1]) Morel, Bull. [3] 21, 827 (1899).

war das einzige Reaktionsprodukt außer salzsaurem Anilin. Die Ätherlösung ergab nur Spuren von Diphenylharnstoff.

21. Die Umsetzung von Natriumphenolat mit „Triphosgen"

a) Zu 9,3 g Phenol und 4 g Ätznatron in 500 ccm Wasser wurden 16 g „Triphosgen" zugesetzt (1 Mol „Triphosgen" auf 2 Mol Phenolat). Das Gemisch erwärmte sich schwach und wurde eine Stunde geschüttelt. Der gebildete unlösliche Niederschlag wurde filtriert und getrocknet (Ausbeute 20,3 g). Das Produkt hatte den unscharfen Schmp. 63—66°. Beim Erhitzen im Vakuum wurde eine erhebliche Menge des nicht verbrauchten „Triphosgens" entfernt (Sdp. 110—112° bei 17 mm). Der Rückstand wurde aus Äther umkrystallisiert und ergab etwa 5 g Diphenylcarbonat (Schmp. 78°). Der in den Mutterlaugen gebliebene Teil erwies sich als unreines Phenyltrichlormethylcarbonat; es ist aber nicht gelungen, das letztere völlig rein zu erhalten.

b) In der gleichen Weise wurden 3,8 g Phenol und 1,6 g Ätznatron in 15 ccm Wasser mit 2 g „Triphosgen" zur Reaktion gebracht (1 Mol „Triphosgen" auf 6 Mol Phenolat). Das krystallinische Reaktionsprodukt (4 g) wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es zeigte den scharfen Schmp. 77,5—78° und wurde als Diphenylcarbonat identifiziert; diese Substanz wurde mit einer Ausbeute von über 90% der Theorie erhalten, sie war unter diesen Bedingungen das einzige organische Reaktionsprodukt.

Moskau, Laboratorium von Prof. Dr. S. S. Nametkin.